

N^o D'ORDRE

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Robert BERTHON

INGÉNIEUR-CHIMISTE I. G. N.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'ADSORPTION PAR LE GEL DE SILICE DES
SOLUTIONS D'ÉLECTROLYTES ET DE NON ÉLECTROLYTES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **23 OCT 1933** devant la Commission d'examen

MM. E. DARMOIS *Président.*
TRAVERS } *Examinateurs.*
CHEVALLIER }

LONGWY

IMPRIMERIE DE L'AVENIR LORRAIN

1933

N° D'ORDRE

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Robert BERTHON

INGÉNIEUR-CHIMISTE I. C. N.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'ADSORPTION PAR LE GEL DE SILICE DES
SOLUTIONS D'ÉLECTROLYTES ET DE NON ÉLECTROLYTES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1933, devant la Commission d'examen

MM. E. DARMOIS	<i>Président.</i>
TRAVERS	} <i>Examineurs.</i>
CHEVALLIER	

LONGWY

IMPRIMERIE DE L'AVENIR LORRAIN

—
1933

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen : M. LEAU

Assesseur : M. GAIN

Doyen et Professeur honoraire : M. PETIT

Professeurs honoraires :

MM. CARTAN, BLAISE, THOULET, GUYOT, GUNTZ

Maîtres de conférences honoraires : MM. FEREE, DELATOUR

Chargé de cours honoraire : M. MILLOT

Professeurs :

MM. CUENOT	Zoologie.
MAUDUIT	Electrotechnique.
GAIN	Botanique.
HUSSON	Mécanique rationnelle.
TRAVERS	Chimie industrielle.
VAVON	Chimie organique.
BOURION	Chimie physique et Electrochimie.
LEAU	Calcul différentiel et intégral.
N	Analyse supérieure.
FALLOT	Géologie.
CORNUBET	Chimie.
LONGCHAMON	Minéralogie.
COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
CROZE	Physique.
MENTRE	Mécanique appliquée.
BOUIN	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN	Physique.
JOLY	Géologie de Lorraine.
CHEVALLIER	Physique.

Maîtres de conférences :

RAYBAUD	Botanique.
DELSATE	Mathématiques générales.
POIROT	Physique.
DUBREIL	Analyse supérieure.

Chargé de cours :

LAFFITTE	Chimie générale.
----------------	------------------

Maître de conférences adjoint :

FRIEDEL	Botanique.
---------------	------------

Secrétaire : M. BERTRAND



A MES PARENTS

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

A mon Maître :

M. A. TRAVERS

Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy
Directeur de l'Institut Chimique

Respectueux hommage.

AVANT-PROPOS

Les phénomènes d'adsorption ont pris, depuis une vingtaine d'années, une importance de plus en plus considérable. Nul n'ignore le service qu'ils ont rendu pendant la guerre, puisque la protection contre les gaz repose en grande partie sur la propriété que présentent certains charbons, convenablement traités, d'adsorber les émanations nocives.

Les adsorbants sont entrés depuis lors dans l'industrie, plus particulièrement pour l'extraction de gaz ou vapeurs mélangés à l'air. Les propriétés adsorbantes en solution semblent avoir été beaucoup moins appliquées, exception faite de la fonction décolorante des adsorbants, connue et appliquée depuis très longtemps (en particulier dans la décoloration des jus sucrés). C'est pour essayer d'apporter une connaissance plus complète, et, par suite, d'étendre le champ des possibilités présentées par les phénomènes d'adsorption que ce travail a été entrepris. Nous nous sommes bornés à un seul adsorbant, le gel de silice, qui commence à entrer dans la pratique industrielle (séchage de l'air dans les hauts-fourneaux, raffinage du pétrole), et pour lequel, il n'y a que relativement peu de travaux effectués en ce qui concerne l'adsorption en solution.

Nous diviserons notre exposé en cinq parties :

A. — La première partie, presque uniquement bibliographique, traitera de la préparation et de la constitution de l'adsorbant.

B. — Dans la seconde partie, nous présenterons les résultats que nous avons acquis dans une étude de l'adsorption dans les solutions d'électrolytes.

C. — La troisième partie sera consacrée aux rapports de l'adsorbant avec les non électrolytes. Elle sera divisée en deux grands chapitres : la chaleur d'humectation et l'adsorption dans les solvants organiques.

D. — La quatrième partie consistera en une étude rapide des facteurs de l'activité.

E. — Enfin, dans le cinquième, nous utiliserons les résultats obtenus dans la seconde partie pour la préparation de catalyseurs dont nous étudierons les propriétés en ce qui concerne la décomposition de l'alcool méthylique.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie industrielle de la Faculté des Sciences de Nancy, sous la bienveillante direction de M. A. Travers, directeur de l'Institut Chimique. Qu'il me soit permis de lui exprimer, ici, ma profonde gratitude pour les conseils sages et éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer, et de l'assurer de mon respectueux dévouement.

Je prie M. E. Darmois, qui a bien voulu lire et commenter le manuscrit, d'accepter, avec mes plus vifs remerciements, l'hommage de mon profond respect.

Ce travail a pu être mené à bien grâce à une subvention généreusement accordée par la Société Michelin de Clermont-Ferrand. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude et la prie de croire à ma très grande reconnaissance.

INTRODUCTION

Pour la commodité et la clarté de l'exposition, il nous a paru bon de définir quelques termes, et de rappeler, rapidement, les propriétés des interfaces, sièges des phénomènes d'adsorption.

Définition du mot « adsorption »

Considérons une phase solide A, en contact avec une phase liquide B, dans laquelle se trouve dissoute une substance C ⁽¹⁾; on appelle « adsorption » l'accroissement positif ou négatif de concentration à l'interface A-B, par rapport à la concentration au sein de la phase B. L'adsorption se déduit du changement de concentration éprouvé par la phase B quand elle est mise en contact avec la phase solide A.

Certains auteurs appellent « adsorption vraie » la quantité réelle de soluté à l'interface A-B.

Origine de l'adsorption

Les phénomènes d'adsorption sont des manifestations de forces dites « capillaires » présentes aux interfaces. Ces forces doivent être considérées, selon LANGMUIR ⁽²⁾ comme « chimiques ». Cet auteur a bâti sa théorie à partir des remarques de BRAGGS sur la structure des cristaux, ainsi que la révèle l'étude aux rayons X. Dans un cristal, les atomes sont entourés, symétriquement, par d'autres atomes identiques, ou différents, et échangent avec eux des forces qui produisent la cohésion du cristal. Ces forces orientantes sont dites forces de « valence secondaire » ⁽³⁾. Un atome à la surface d'un cristal n'est entouré que d'un côté de l'espace par d'autres

(1) Nous désignerons souvent dans la suite la substance C, soit sous le nom de soluté, soit sous le nom d'adsorbate.

(2) I. LANGMUIR : *Am. Chem. Soc.*, **38**, 2221 (1916); **39**, 1848 (1917); **40**, 1361 (1918).

(3) Les forces de « valence primaire », sont celles qui interviennent dans les combinaisons chimiques ordinaires.

atomes, il reste donc des forces insatisfaites qui sont l'origine des forces capillaires.

La saturation dissymétrique des forces d'attraction moléculaire des atomes superficiels avait déjà conduit, en 1806, LAPLACE ⁽⁴⁾ à une théorie de l'état liquide indiquant l'existence d'une pression interne, déterminant la cohésion du liquide et d'une tension superficielle, déterminant sa forme (condition du minimum de surface).

Exemples concrets de manifestation des forces interfaciales

L'existence des forces interfaciales peut être matérialisée de façon très nette. Les forces capillaires peuvent, par exemple, équilibrer les forces de pesanteur, comme le montre l'expérience d'HOFMANN ⁽⁵⁾.

Si on agite un mélange à volumes égaux de benzène et d'eau avec un peu de poudre de minium, on voit chaque gouttelette de benzène s'entourer d'un peu de poudre de minium, et, quand les gouttes de benzène se sont rassemblées au-dessus de l'eau, leur enveloppe de minium se réduit finalement en un manteau qui surnage au-dessus de l'eau, accroché à la couche de benzène.

Dans le cas des expériences de DEUTSCH ⁽⁶⁾, on produit un déplacement d'équilibre chimique à l'interface (virage d'un indicateur). Quand, par exemple, on agite une solution aqueuse d'un indicateur comme la thymolsulfonephthaléine (jaune) avec un liquide indifférent comme le benzène ou le pentane, on obtient une émulsion qui vire au rouge violet brillant. Quand on cesse l'agitation, la couleur rose violette disparaît, l'eau reprend sa couleur jaune, et le benzène redevient incolore comme auparavant. L'agitation a produit un accroissement énorme d'interface eau-benzène, qui a rendu visible la transposition tautomérique de l'indicateur à cette interface.

A cette expérience de DEUTSCH, on peut rattacher le phénomène suivant. Quand on ajoute à une solution benzénique de bleu de bromothymol, à peu près incolore, un peu de gel de silice, l'indicateur est adsorbé sous une forme rouge orangé vif. L'expérience marche également bien avec le bromocrésol pourpre, le bleu de bromophénol, la rhodamine, etc., en solutions benzéniques. On a un virage très joli du colorant à la surface de l'adsorbant.

(4) P.-S. LAPLACE : Mécanique céleste, supplément au livre 10, page 1 (1806).

(5) F.-B. HOFMANN : *Z. Phys. Chem.*, **83**, 385 (1913).

(6) D. DEUTSCH : *Z. Phys. Chem.*, **136**, 353 (1928).

Thermodynamique des interfaces

Dans la théorie des interfaces que nous donnons ici, nous avons suivi la voie thermodynamique, indépendante de toute théorie moléculaire.

GAUSS considère l'interface comme possédant une énergie particulière appelée énergie de surface, dont seules les *variations* sont mesurables. Celles-ci, comme toutes variations d'énergie utilisable, s'expriment par le produit de deux facteurs : un facteur de capacité qui est la surface, et un facteur d'intensité qui est la constante capillaire :

$$dE = A \, dS \quad (1)$$

L'énergie par unité d'aire est donc :

$$\frac{E}{S} = A \quad (2)$$

La dimension de A est $M.L^2T^{-2}/L^2 = M.T^{-2}$, c'est-à-dire celle d'une tension.

La constante capillaire A, appelée aussi tension superficielle (dans le cas où l'une des phases est gazeuse), ou tension interfaciale (dans tous les autres cas), est donc supposée être une constante ne dépendant que de la température pour un *fluide pur* ⁽⁷⁾.

L'équation ⁽²⁾ montre que la tension superficielle est *numériquement* égale à l'énergie utilisable par unité d'aire, ce qui fait que l'on confond souvent la tension superficielle en dynes/cm. avec l'énergie superficielle en ergs/cm².

La détermination de la tension superficielle liquide-air, ou de la tension interfaciale liquide-liquide, peut être effectuée de bien des façons (cf. par exemple FREUNDLICH ⁽⁸⁾). Au contraire, les tensions superficielle solide-air et interfaciale solide-liquide ne peuvent pas être déterminées directement par suite de l'extrême rigidité des surfaces solides.

L'énergie superficielle utilisable n'est pas l'énergie totale de l'interface. En effet, quand on crée une surface unité, on dépense un travail mécanique égal à l'énergie superficielle utilisable, mais en même temps la surface se refroidit. L'énergie totale est donc la

(7) Ce qui précède est extrait d'une conférence faite par M. A. TRAVERS, à la Faculté de pharmacie de Nancy, le 13 novembre 1929.

(8) H. FREUNDLICH : *Kapillarchémie*, Leipzig, 1923, p. 17.

somme de deux termes : l'énergie superficielle utilisable S et la chaleur latente de la surface L :

$$E_t = S + L$$

La relation entre l'énergie totale et l'énergie utilisable est donnée par une équation du type GIBBS-HELMOLTZ :

$$E_t = S + T \frac{dS}{dT} \quad (3)$$

L'humectation

Quand un solide vient en contact avec un liquide, on dit qu'il y a *humectation* du solide par le liquide. Le processus énergétique est différent suivant le mode de contact. Les différents types d'humectation sont suivant OSTERHOF et BARTELL ⁽⁹⁾ au nombre de trois :

L'humectation adhésive, représentée, dans son cas le plus simple, par la venue en contact d'une surface solide plane unité avec une surface liquide plane unité. La diminution d'énergie superficielle utilisable dans ce processus d'humectation ou travail d'adhésion, se formule d'après DUPRÉ ⁽¹⁰⁾ :

$$W_a = S_s + S_l - S_{sl} \quad (4)$$

où S_s et S_l sont respectivement numériquement égaux aux tensions superficielles du solide et du liquide, et S_{sl} à la tension interfaciale solide-liquide.

L'humectation expansionnelle. — L'expansion d'une goutte de liquide sur une surface plane solide en est un cas simple. Le changement d'énergie utilisable correspondant est :

$$W_a = S_s - S_l - S_{sl} \quad (5)$$

L'humectation immersionnelle se produit quand un solide de forme quelconque est complètement immergé dans un liquide. Le changement d'énergie utilisable est :

$$W_i = S_s - S_{sl} \quad (6)$$

(9) H.-J. OSTERHOF et F.-E. BARTELL : *J. Phys. Chem.*, **34**, 1319 (1930).

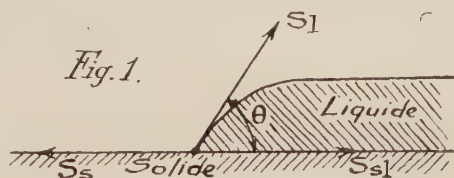
(10) A. DUPRÉ : *Ann. Chim.* (4), **6**, 274 (1865). — Théorie mécanique de la chaleur, Paris, 1869, p. 369.

Les quantités de S_s et S_{s1} ne sont pas déterminables isolément, mais leur différence :

$$S_s - S_{s1}$$

peut être déduite de mesures expérimentales. En effet, la condition d'équilibre d'un système solide-liquide (fig. 1) a été donnée, en 1805, par YOUNG ⁽¹¹⁾ et s'exprime par la relation :

$$S_s - S_{s1} = S_1 \cos \theta \quad (7)$$



Quand l'angle de raccordement est nul, cette expression est indéterminée, et peut être remplacée par :

$$S_s - S_{s1} = K.S_1 \quad (8)$$

K étant une constante caractéristique du système solide-liquide que BARTELL et OSTERHOF ⁽¹²⁾ appellent la constante d'adhésion. Ces auteurs ont développé une méthode permettant de déterminer K, même quand l'angle de raccordement est nul. Cette méthode a été critiquée par HARKINS et DAHLSTROM ⁽¹³⁾ et DAVIS ⁽¹⁴⁾. Néanmoins, d'après les mesures directes d'angles de raccordement de BARTELL et MERRILL ⁽¹⁵⁾, elle semble donner des résultats corrects.

La connaissance de θ ou de K permet de calculer la différence :

$$S_s - S_{s1} = A_{s1} \quad (9)$$

à laquelle BARTELL et OSTERHOF ont donné le nom de tension d'adhésion, et qui, comme l'on fait remarquer HARKINS et DAHLSTROM ⁽¹³⁾ devrait plutôt s'appeler énergie utilisable d'immersion (cf. équation 6).

La quantité A_{s1} est très importante, car elle permet de déterminer numériquement les quantités W_n , W_e et W_i , qui, comme nous le verrons dans la troisième partie, jouent un grand rôle dans les phénomènes d'adsorption.

(11) TH. YOUNG : *Phil. Trans.*, **95**, 65 (1805).

(12) F.-E. BARTELL et H.-J. OSTERHOF : *Ind. Eng. Chem.*, **19**, 2277 (1927).
Z. Phys. Chem., **120**, 715 (1927); *Colloid Symp. Mon.*, **5**, 113 (1927).

(13) W.-D. HARKINS et R. DAHLSTROM : *Ind. Eng. Chem.*, **22**, 897 (1930).

(14) N.-S. DAVIS : *Ind. Eng. Chem.*, **24**, 1137 (1932).

(15) F.-E. BARTELL et E.-S. MERRILL : *J. Phys. Chem.*, **36**, 1178 (1932).

PREMIÈRE PARTIE

L'adsorbant

PREPARATION DU GEL DE SILICE

Il existe une foule de brevets pour la préparation du gel de silice. On en trouvera référence d'un bon nombre dans l'ouvrage de KAUSCH ⁽¹⁾ et dans l'article de RUFF et MAUTNER ⁽²⁾. Nous nous bornerons ici à une étude des préparations de gels indiquées dans la littérature.

On peut distinguer deux sortes de préparations : celles qui produisent d'abord de la silice colloïdale, amenée à coagulation au bout d'un temps plus ou moins long; et celles qui produisent immédiatement une silice amorphe fortement hydratée.

La matière première est presque toujours en silicate, quelquefois un halogénure de silicium, ou même un éther silicique:

Silice vitreuse provenant de la coagulation lente de la silice colloïdale

Les premiers auteurs qui ont étudié le gel de silice, GRAHAM ⁽³⁾. VAN BEMMELEN ⁽⁴⁾, etc., utilisaient le gel obtenu par dialyse de la solution colloïdale préparée par décomposition d'une solution diluée de silicate par une solution diluée d'acide.

On obtient rapidement un gel ferme en utilisant la méthode de DAVIS, PATRICK et Mc GAVACK ⁽⁵⁾, qui consiste à mélanger avec violente agitation une solution de silicate de soude et une solution d'acide de concentrations convenables. Voici de bonnes proportions ⁽⁶⁾ : mélanger des solutions chaudes (50°) de HCl à 10 % de

(1) OSCAR KAUSCH : *Das Kieselsäuregel und die bleicherden*, Berlin, 1927, p. 58.

(2) O. RUFF et P. MAUTNER : *Z angew. Chem.*, **40**, 428 (1927).

(3) TH. GRAHAM : *Phil. Trans.*, **151**, 183 (1861).

(4) J.-M. VAN BEMMELEN : *Z. anorg. Chem.*, **13**, 233 (1897).

(5) J.-Ms GAVACK et W.-A. PATRICK : *Am. Chem. Soc.*, **42**, 946 (1926).

(6) W.-A. PATRICK : *U. S. P.*, **1.297.724** 18 mars 1919 ; cf. HOLMES, *Laboratory manual of colloïd chemistry*, New-York, 1928, p. 180.

gaz en poids et de silicate de soude de densité 1,185. Le temps de coagulation est d'une heure environ.

Nous avons trouvé commode, pour obtenir un bon gel, de verser lentement une solution de silicate de soude à 23° B. dans un égal volume d'une solution d'acide chlorhydrique à 8° B. Il est nécessaire d'agiter un peu vers la fin, pour éviter la précipitation immédiate de silice floconneuse qui, d'après FELLs et FIRTH⁽⁷⁾, serait moins riche en eau, après séchage, que le gel formé par coagulation lente de la silice colloïdale, c'est-à-dire de pouvoir adsorbant plus faible. En opérant ainsi, on a toujours un excès d'ions H, qui agit comme retardateur de la coagulation, tandis que pour un PH légèrement supérieur à 7, on a une coagulation quasi immédiate⁽⁸⁾. Le gel ferme n'est obtenu dans ces conditions qu'après vingt-quatre heures de repos environ, mais il s'essore remarquablement bien.

On peut remplacer les acides par certains sels qui donnent également une coagulation lente et de bons gels. C'est ainsi que divers brevets préconisent l'emploi de bisulfate de Na, de pyroborate de Na, de bicarbonate de Na, de bisulfite de Na. On a utilisé dans le même but le formol et le phénol. BERL et BURCKHARDT⁽⁹⁾ ont employé avec avantage le chlorhydrate d'aniline.

Pour essayer d'accroître la surface interne, certains auteurs incorporent au mélange des sels métalliques. BARTELL et FU⁽¹⁰⁾ ont utilisé dans ce but le nitrate de nickel.

On a utilisé enfin également la décomposition des halogénures de silicium par l'eau⁽¹¹⁾.

Silice crayeuse précipitée immédiatement sur un support temporaire d'oxyde métallique

HOLMES et ANDERSON⁽¹²⁾ préparent leur gel de silice en précipitant une solution diluée de silicate de soude par une solution diluée

(7) H.-A. FELLs et J.-B. FIRTH : *J. Phys. Chem.*, **29**, 241 (1925).

(8) a) W. FLEMMING : *Z. Phys. Chem.*, **41**, 427 (1902).

b) H.-A. FELLs et J.-B. FIRTH : *J. Phys. Chem.*, **29**, 241 (1925).

c) R.-C. RAY et P.-B. GANGULY : *J. Phys. Chem.*, **34**, 352 (1930); **35**, 597 (1931)

(9) E. BERL et H. BURCKHARDT : *Z. anorg. allg. Chem.*, **171**, 102 (1928).

(10) F.-E. BARTELL et Y. FU : *Colloïd Symp. Monog.*, **7**, 125 (1930).

(11) a) E. EBELER et M. FELLNER : *Ber.*, **44**, 1915 (1911).

b) M. FELLNER et SICHLING : *Z. Phys. Chem.*, **77**, 30 (1911).

c) V. LENHER et H.-B. MERRILL : *Am. Chem. Soc.*, **39**, 2630 (1917).

d) R. SCHWARTZ et R. SOUARD : *Ber.*, **53**, 1 (1920).

e) R. SCHWARTZ et O. LIEDE : *Ber.*, **53**, 1680 (1920).

(12) N.-H. HOLMES et J.-A. ANDERSON : *Ind. Eng. Chem.*, **17**, 280 (1925).

de chlorure ferrique, la majeure partie de la silice précipite sur un support d'hydrate ferrique. L'expérience nous a montré que si l'on veut que le gel s'essore bien, il est nécessaire d'éviter la présence d'un excès de chlorure ferrique qui peptise l'hydroxyde de fer.

Le « gel rouge » obtenu, mélange de SiO_2 et de Fe_2O_3 plus ou moins hydratés, est d'abord lavé sommairement, puis séché lentement à température ordinaire dans un courant d'air. Il est enfin traité à l'acide chlorhydrique, de façon à éliminer l'oxyde ferrique.

HOLMES, SULLIVAN et METCALF ⁽¹³⁾, et HOLMES et EDLER ⁽¹⁴⁾ ont perfectionné cette méthode pour obtenir des gels plus actifs. Les points importants à observer sont les suivants :

1° Un séchage extrêmement lent du gel rouge obtenu;

2° Une synérèse (exsudation en flacon fermé) quand le gel a atteint une teneur en eau voisine de 50 %;

3° Un traitement à la chaleur humide qui s'effectue en même temps que l'élimination de l'oxyde ferrique en faisant bouillir plusieurs heures le gel rouge avec le l'acide chlorhydrique ou sulfurique 6N.

Si on veut obtenir un gel très actif, et en même temps très facilement reproductible identique à lui-même, l'expérience nous a montré qu'il était préférable de remplacer le chlorure ferrique par du chlorure de cuivre, parce que dans ce cas, d'une part la précipitation de la silice est quantitative (il n'y a pas gélification de la solution séparée du gel mixte précipité immédiatement, contrairement à ce qui se passe avec le fer), et d'autre part, un excès de sel de cuivre ne gêne pas, car il ne peptise pas l'hydrate de cuivre. Enfin, sans prendre de précautions spéciales, à condition toutefois d'effectuer un séchage final à la même température dans tous les cas, deux gels ainsi préparés sont parfaitement identiques entre eux. Ils ont en outre un pouvoir adsorbant remarquable (cf. quatrième partie)

Lavage des gels

Quelques soient les modes d'obtention des gels, ils contiennent des électrolytes dont il convient de les débarrasser par lavage.

Le lavage peut être fait au dialyseur quand on a affaire à des gels très colloïdaux ne permettant pas une filtration commode (elle

(13) H.-N. HOLMES, R.-W. SULLIVAN et N.-W. METCALF : *Ind. Eng. Chem.*, **18**, 386 (1926).

(14) H.-N. HOLMES et A.-L. ELDER : *J. Phys. Chem.*, **35**, 82 (1931).

est même quelquefois impossible). Quand on a des gels fermes, s'essorant bien, on pratique généralement le lavage avant le séchage, en employant de préférence des solutions chaudes qui favorisent la diffusion.

On peut aussi sécher le gel avant lavage, ce qui est particulièrement avantageux dans le cas des gels très colloïdaux. Certains, BRIGGS ⁽¹⁵⁾, HOLMES et ANDERSON ⁽¹²⁾ y voient un avantage au point de vue de l'activité du gel obtenu. FELS et FIRTH ⁽⁷⁾ n'ont pas trouvé, au contraire, de différences appréciables. Dans le procédé Holmes, le gel n'est lavé qu'après séchage partiel.

Activation

Les gels ainsi préparés contiennent, surtout s'ils n'ont pas été séchés avant lavage, une proportion considérable d'eau. C'est l'élimination de cette eau qui cause l'apparition du pouvoir adsorbant. Elle demande à être effectuée dans des conditions bien déterminées si on veut obtenir des gels possédant des propriétés adsorbantes intéressantes.

De la lecture des divers mémoires, on peut tirer la conclusion suivante : le gel doit être séché lentement aux environs de 120°-150°, puis « activé » par deshydratation dans un courant d'air à 200°-300° [cf. par exemple HOLMES ⁽¹⁶⁾]. D'après WATERMANN et PERQUIN ⁽¹⁷⁾, l'activation peut aussi bien se faire dans le vide.

PATRICK, FRAZER et RUSH ⁽¹⁸⁾ ont montré que l'adsorption de la vapeur de CCl_4 ne varie pas quand la température d'activation s'élève de 300° à 800°. Au delà elle décroît rapidement, et à 1000° elle est déjà très faible. Ces résultats ont été confirmés par HOLMES et ELDER ⁽¹⁴⁾ en prenant comme étalon la vapeur de benzène. Cette baisse du pouvoir adsorbant est due certainement à une coalescence partielle des granules de silice pour former de la cristoballite.

BARTELL et ALMY ⁽¹⁹⁾, en prenant, comme critère de l'activité, la chaleur d'humectation par l'eau, et se fixant la durée d'activation à 2 heures, ont trouvé que l'activité maximum était obtenue pour

(15) H. BRIGGS : *Proc. Roy. Soc (London)*, **100** A, 88 (1921).

(16) H.-N. HOLMES : *Laboratory manual of colloid chemistry*. New-York, 1928, p. 180.

(17) J.-H. WATERMANN et J.-N.J.- PERQUIN : *Brennst. Chem.*, **6**, 255 (1925).

(18) W.-A. PATRICK, J.-C.-W. FRAZER et R.-I. RUSH : *J. Phys. Chem.*, **31**, 1511 (1927).

(19) F.-E. BARTELL et E.-G. ALMY : *J. Phys. Chem.*, **36**, 475 (1932).

le gel chauffé à 300°. Au delà, l'activité décroît rapidement quand la température d'activation s'élève. Ils ont montré également que le temps d'activation produit une diminution d'autant plus grande de la chaleur d'humectation que la température d'activation est plus élevée.

Il convient de remarquer que l'activité d'un gel dépend de la méthode utilisée pour sa mesure, comme le montrent les faits suivants : HOLMES et ANDERSON ⁽¹²⁾, HOLMES, SULLIVAN et METCALF ⁽¹³⁾, HOLMES et EDLER ⁽¹⁴⁾ ont constaté que, pour l'adsorption de la vapeur de benzène dans un courant d'air saturé à 30°, le gel « Holmes » était beaucoup plus efficace que le gel « Patrick », tandis qu'au contraire les mesures de HOLMES et EDLER, et de EDLER et BRANDES ⁽²⁰⁾ indiquent que le gel Patrick est bien supérieur au gel Holmes pour les *basses pressions partielles*.

Caractéristiques du gel utilisé dans nos mesures

Dans la majeure partie de notre travail, nous avons utilisé un gel du type « Patrick », préparé en versant lentement, et agitant modérément (une agitation trop intense accélère beaucoup la coagulation et donne un gel moins facile à laver), une solution de silicate de soude à 23° B. dans un égal volume d'une solution d'acide chlorhydrique à 8° B. Le gel coagule en vingt-quatre heures environ. Il était alors abandonné une semaine, jusqu'à ce que, par une synérèse assez intense, il se fendille et libère de l'eau. A ce moment le gel était brisé en morceaux et débarrassé de ses électrolytes par lavage (jusqu'à disparition des ions chlore dans les eaux de lavage). Un tel gel traité par HF et SO³H² présentait un résidu de 0,61 % par rapport à la silice anhydre. Le même gel, lavé après séchage, donnait, dans les mêmes conditions un résidu de 0,45 %. La majeure partie des électrolytes contenus dans le gel semble être ainsi retenue par occlusion mécanique.

Pour le séchage du gel, nous avons trouvé avantageux d'utiliser un four électrique, cylindrique, vertical, en laiton, divisé par une cloison perforée en deux parties; le tiers supérieur était réservé au gel mis à sécher; les deux tiers inférieurs étaient bourrés de toiles métalliques destinées à chauffer l'air aspiré par une trompe et devant passer sur le gel, à la même température que le gel. On

(20) A.-L. EDLER et O.-L. BRANDES : *J. Phys. Chem.*, **35**, 3022 (1931).

assure ainsi une bonne homogénéisation de la température à travers le gel, et un départ régulier de l'eau. Nous avons choisi pour l'activation la température de 180°.

Le gel ainsi obtenu est très dur, d'aspect vitreux. Pour toutes les mesures d'adsorption, il était pulvérisé et passé au tamis 140. Un chauffage rapide dans le four le ramenait à la teneur en eau initiale toutes les fois qu'il était nécessaire.

Le gel préparé de cette façon présente des propriétés adsorbantes marquées. Voici la chaleur d'humectation par l'eau d'un échantillon de ce gel, comparée à celle de quelques autres gels de la littérature :

	Q. cal./gr.
Gel personnel	23,84
Gel de PATRICK et GRIMM ⁽²¹⁾	19,22
BARTELL et ALMY ⁽²²⁾	{ gel A..... 18,75
	{ gel B..... 24,45
	{ gel C..... 22,34

(21) W.-A. PATRICK et F.-V. GRIMM : *Am. Chem. Soc.*, **43**, 2144 (1921).

(22) F.-E. BARTELL et E.-G. ALMY : *J. Phys. Chem.*, **36**, 985 (1932).

CONSTITUTION DU GEL DE SILICE

Deshydratation de la gelée de silice

Le point de départ dans toute préparation de silice active est toujours une gelée plus ou moins gélatineuse, mais contenant une très forte proportion d'eau par rapport à la silice anhydre. Une telle gelée, d'après ARSEM ⁽²³⁾ doit être considérée comme un système à deux phases : une « phase associée », de structure très lâche, faite d'unités moléculaires maintenues en combinaison par des forces de même espèce que celles qui fonctionnent pour former un réseau cristallin, et une « phase libre » qui emplit les vides de la phase associée.

La structure cellulaire des gelées, en particulier de silice, a été mise directement en évidence par KISTLER ⁽²⁴⁾. Il a réussi, en effet, à remplacer l'eau de la gelée par de l'air *sans diminution appréciable de volume*. Pour préparer ces « aérogels », il commence par remplacer l'eau par l'alcool, puis l'alcool par l'éther, et enfin élimine l'éther à l'autoclave au-dessus de sa température critique.

Si on effectue, au contraire, la déshydratation sous l'action de la chaleur, ou d'un déshydratant comme l'acide sulfurique, il y a une contraction considérable, mais on est en droit de s'attendre, si le traitement a été suffisamment modéré, pour éviter la coalescence par les forces de cristallisation, à ce que la structure cellulaire initiale ait donné naissance à une multitude de micropores. C'est bien ce que prouvent les expériences sur la déshydratation et la réhydratation des gels.

Les premiers travaux expérimentaux ont été faits par VAN BEMMELEN ⁽²⁵⁾. Il a obtenu des courbes de déshydratation qui semblent

(23) W.-C. ARSEM : *J. Phys. Chem.*, **30**, 306 (1926).

(24) S.-S. KISTLER : *Nature*, **127**, 741 (1931); *J. Phys. Chem.*, **36**, 52 (1932).

(25) J.-M. VAN BEMMELEN : *Z. anorg. Chem.*, **13**, 233 (1897); **18**, 14 (1898).

indiquer l'absence de combinaisons chimiques définies, et qui ne coïncident pas sur tout leur parcours avec les courbes de réhydratation.

Ce phénomène d'hystérésis a été confirmé par ZSIGMONDY et ses collaborateurs ⁽²⁶⁾, PATRICK et OPDYCKE ⁽²⁷⁾, BERL et URBAN ⁽²⁸⁾. ANDERSON ⁽²⁹⁾ l'a reproduit avec des liquides comme l'alcool et le benzène, mais contrairement à ces résultats, PATRICK et OPDYCKE obtiennent les mêmes courbes d'adsorption et de désorption avec l'alcool et le tétrachlorure de carbone.

L'existence de ce phénomène d'hystérésis a été interprété par ZSIGMONDY comme une conséquence de la structure capillaire du gel. Dans la réhydratation les parois sèches des capillaires s'humectent difficilement, et pour une même teneur en eau, le ménisque du liquide, dans les capillaires, est moins concave que dans les expériences de déshydratation, il s'en suit que la pression partielle est plus grande. Cette hypothèse est confirmée par le fait que si on opère dans le vide comme ZSIGMONDY, au lieu d'opérer dans l'air comme le faisait VAN BEMMELEN, où les conditions d'humectation sont encore plus défavorables, on diminue l'aire du cycle d'hystérésis. Plus récemment, PATRICK ⁽³⁰⁾, en éliminant les dernières traces d'air, a réussi à obtenir la coïncidence des courbes d'adsorption et de désorption.

Enfin, d'après BONNELL ⁽³¹⁾, les électrolytes favoriseraient la réhydratation des parois des capillaires et permettraient de supprimer l'hystérésis.

Il convient de remarquer que la déshydratation n'est jamais totale. Il reste toujours une petite quantité d'eau qui semble maintenue avec une énergie particulière, qu'il est absolument impossible d'éliminer à température ordinaire, et ne s'en va qu'à température très élevée, avec concurremment une baisse considérable du pouvoir adsorbant.

(26) a) R. ZSIGMONDY : *Z. anorg. Chem.*, **71**, 356 (1911); *Physik. Z.*, **14**, 1098 (1913).

b) R. ZSIGMONDY, W. BACHMANN et E.-F. STEVENSON : *Z. anorg. Chem.*, **71**, 356 (1911); **75**, 189 (1912).

c) W. BACHMANN : *Z. anorg. Chem.*, **79**, 202 (1912).

(27) W.-A. PATRICK et L.-H. OPDYCKE : *J. Phys. Chem.*, **29**, 601 (1925).

(28) E. BERL et W. URBAN : *Z. angew. Chem.*, **36**, 57 (1923).

(29) J.-S. ANDERSON : *Z. Phys. Chem.*, **88**, 191 (1914).

(30) W.-A. PATRICK : *Colloid Annual*, **7**, 129 (1930).

(31) D.-R.-G. BONNELL : *Trans. Faraday Soc.*, **28**, 463 (1932).

La fonction de l'eau dans le gel de silice

FELLS et FIRTH ⁽³²⁾ ont montré que l'on pouvait différencier deux espèces d'eau dans le gel de silice : l'eau « libre », capable de dissoudre le chlorure de sodium formé par interr réaction du silicate de soude et de HCl lors de la préparation du gel, et l'eau « liée », qui ne possède pas de propriétés solvantes vis-à-vis de NaCl, et dont la quantité diminue quand le gel vieillit.

VANZETTI ⁽³³⁾, en soumettant le gel de silice aux très-basses températures, n'a pas réussi à extraire complètement l'eau du gel de silice. La quantité d'eau éliminée croît également en fonction de l'âge du gel.

Par une méthode dilatométrique, FOOTE et SAXTON ⁽³⁴⁾, et JONES et GORTNER ⁽³⁵⁾ ont montré qu'une partie de l'eau du gel seulement congèle à température constante. La quantité d'eau liquide diminue d'ailleurs quand la température de congélation s'abaisse.

Il est peu probable que l'eau résiduaire du gel de silice existe sous forme d'hydrate. On semble bien avoir reconnu l'existence d'un certain nombre d'hydrates définis, en partant de silicates cristallisés que l'on traite par un acide concentré, ou par saponification des éthers siliciques, mais les acides siliciques obtenus sont sous une forme pulvérulente se différenciant nettement des gels ⁽³⁶⁾. Ces hydrates ont d'ailleurs une stabilité extrêmement faible et présentent une grande tendance à donner de la silice anhydre.

BARTELL et ALMY ⁽³⁷⁾, en étudiant la variation de la chaleur d'humectation du gel de silice par l'eau en fonction de la température d'activation, ont obtenu des courbes à maximum. La partie ascendante correspond à l'eau qui s'élimine facilement (et sa disparition amène un accroissement de la surface interne du gel), et la partie descendante à l'eau que l'on peut appeler « liée ». D'après

-
- (32) H.-A. FELS et F.-B. FIRTH : *J. Phys. Chem.*, **31**, 1230 (1927)
 - (33) B.-L. VANZETTI : *Atti Inst. Véneto Sci.*, **75**, 261 (1915); **76**, 287 (1916).
 - (34) H.-W. FOOTE et B. SAXTON : *Am. Chem. Soc.*, **38**, 588 (1916).
 - (35) I.-D. JONES et R.-A. GORTNER : *J. Phys. Chem.*, **36**, 387 (1932).
 - (36) a) R. SCHWARZ et E. MENNER : *Ber.*, **57**, 1477 (1924); **58**, 73 (1925).
b) R. SCHWARZ : *Z. Elektrochem.*, **32**, 415 (1926).
c) R. SCHWARZ et RICHTER : *Ber.*, **60**, 1111 (1927).
d) W. BILTZ : *Z. Elektr. Chem.*, **33**, 491 (1927).
e) W. BILTZ et H. RAHLFS : *Z. anorg. allg. Chem.*, **172**, 276 (1928).
f) P.-A. THIESSEN : *Z. anorg. allg. Chem.*, **182**, 347 (1929).
g) H. BRINTZINGER et TROEMER : *Z. anorg. Chem.*, **181**, 240 (1929).
h) P.-A. THIESSEN et O. KÖERNER : *Z. an. allg. Chem.*, **189**, 168 (1930).
i) A. SIMON et P. RATH : *Z. anorg. allg. Chem.*, **202**, 191 (1931).
 - (37) F.-E. BARTELL et E.-G. ALMY : *J. Phys. Chem.*, **36**, 475 (1932).

les auteurs, l'eau qui s'élimine facilement est sûrement de l'eau « capillaire ». L'eau liée doit être considérée comme faisant partie de la charpente du gel, c'est-à-dire se comportant comme un solide. Les points où la liaison est faite par des molécules d'eau constituent des points de moindre résistance, et quand cette eau se trouve éliminée, la charpente du gel s'écroule.

Cette théorie n'est pas très en accord avec les expériences de remplacement de l'eau par d'autres liquides. GRAHAM ⁽³⁸⁾ en travaillant sur l'hydrogel considérait le remplacement total par l'alcool comme possible, mais NEUHAUSEN et PATRICK ⁽³⁹⁾, et BERL et BURKHARDT ⁽⁹⁾, en travaillant sur le gel sec et utilisant une méthode statique n'ont pas pu abaisser la teneur en eau au-dessous de 4 %. FIRTH et PURSE ⁽⁴⁰⁾ ont montré que, en utilisant une méthode dynamique (courant d'air saturé d'alcool), on pouvait obtenir un remplacement beaucoup plus complet que par une méthode statique, et faire descendre la teneur en eau aux environs de 0,5 %. RAO et DOSS ⁽⁴¹⁾ ont montré enfin que l'extraction au Soxhlet était encore préférable et que la teneur en eau, après un traitement de soixante-neuf heures, pouvait être réduite aux environs de 0,2 %. La teneur en alcool dans ce dernier cas (après séchage à 180°) est d'environ 7 %.

Ces faits montrent qu'il est difficile, *mais non impossible*, d'éliminer la majeure partie de l'eau du gel de silice, ce qui tend à prouver qu'elle ne fait pas partie intégrante de la structure du gel. Il faut remarquer toutefois que l'on remplace l'eau, dans tous les cas, par une quantité considérable d'alcool.

L'hypothèse la plus plausible est celle qui considère que, dans les très petits capillaires, les molécules d'eau se trouvant rigidement fixées à la paroi et se comportent comme si elles étaient solides (d'après TERGHAZI ⁽⁴²⁾, dans la couche limite les substances sont unies par l'attraction moléculaire mutuelle, c'est-à-dire qu'il y a au moins une couche de molécules de liquide forcée de vibrer plus ou moins en harmonie avec le solide). L'existence d'eau solide dans les colloïdes hydrophiles a d'ailleurs été mise directement en évidence par des mesures de constante diélectrique ⁽⁴³⁾.

(38) Th. GRAHAM : *J. Chem. Soc.*, **17**, 318 (1864); *Pogg. Ann.*, **123**, 529 (1864).

(39) B.-S. NEUHAUSEN et W.-A. PATRICK : *Am. Chem. Soc.*, **43**, 1844 (1921).

(40) F.-B. FIRTH et PURSE : *J. Phys. Chem.*, **30**, 617 (1926).

(41) B.-S. RAO et K.-S.-G. DOSS : *J. Phys. Chem.*, **35**, 3486 (1931).

(42) C. TERZAGHI : *J. Rheol.*, **2**, 253 (1931); *Colloid Symp. Mon.*, **4**, 58 (1926).

(43) N. MARINESCO : *J. Chim. Phys.*, **28**, 51 (1931).

Structure aux rayons X du gel de silice

Pour KYROPOULOS ⁽⁴⁴⁾, le gel de silice ne présente pas de figure de diffraction caractéristique, et doit être, par conséquent, considéré comme totalement amorphe. Plus récemment, KREJCI et OTT ⁽⁴⁵⁾ ont cependant reconnu la présence de quelques noyaux cristallitiques. P. SCHERRER ⁽⁴⁶⁾ a étudié la silice *vieillie*, et montré que bien qu'on l'appelle un corps amorphe, elle est intensément cristallisée, comme l'alumine, la glucine, etc... « vieilles » à température ordinaire.

Le gel de silice chauffé à des températures supérieures à 1100° présente nettement les caractéristiques de la cristobalite ⁽⁴⁵⁾, ⁽⁴⁷⁾, d'où la nécessité, quand on veut faire une pesée précise de silice, de la calciner à température supérieure à 1100°.

Optimum de teneur en eau

Il ressort de la discussion précédente qu'il y a pour un gel actif un optimum de teneur en eau. Les limites sont assez larges, comme le montrent les résultats suivants :

Mc GAVACK et PATRICK (5) adsorp. de SO ²	4,87 — 8,01 %
RAY ⁽⁴⁸⁾ — N ² O ⁴	4,68 — 6,80
JONES ⁽⁴⁹⁾ — CH ³ CO ² H	3,4 — 6,2

On peut voir que le gel préparé par nous, à teneur en eau de 5,5 % environ, par séchage dans un courant d'air à 180°, se trouve dans les limites de l'optimum de teneur en eau.

Pour expliquer le fait que la teneur en eau peut varier entre certaines limites, sans changer l'adsorption, JONES admet que dans ces limites l'eau se trouve dans des capillaires inaccessibles aux autres molécules de soluté. Cette hypothèse est confirmée par le fait que PATRICK et DAVIDHEISER ⁽⁵⁰⁾ ont trouvé que l'adsorption du gaz ammoniac (poids moléculaire 17, le poids moléculaire de l'eau étant 18) est très sensible à de faibles variations de la teneur en eau.

(44) S. KYROPOULOS : *Z. Anorg. Chem.*, **99**, 197 (1917).

(45) L. KREJCI et E. OTT : *J. Phys. Chem.*, **33**, 2061 (1931).

(46) P. SCHERRER : *Nachrichten K. Ges. Wiss. Göttingen*, **98**, (1918).

(47) W.-A. PATRICK, J.-C.-W. FRAZER et R.-I. RUSH : *J. Phys. Chem.*, **31**, 1911 (1927).

(48) R.-C. RAY : *J. Phys. Chem.*, **29**, 74 (1925).

(49) D.-C. JONES : *J. Phys. Chem.*, **29**, 326 (1925).

(50) L.-J. DAVIDHEISER et W.-A. PATRICK : *Am. Chem. Soc.*, **44**, 1 (1922).

Conclusion

Il ne semble pas que l'on puisse douter, à l'heure actuelle, de la présence de capillaires dans le gel de silice. Ces capillaires sont produits par le rassemblement d'aggrégats de silice amorphe et doivent donc avoir un diamètre variable. Le fond de ces capillaires est rempli d'eau, d'autant plus solidement maintenue que le diamètre des capillaires se rapproche plus des dimensions moléculaires. Les propriétés de l'eau contenue dans le gel de silice varient donc d'une manière *continue*, depuis les propriétés de l'eau libre à celles de l'eau « solide ». La différenciation de l'eau « libre » et de l'eau « liée » doit, par suite, varier avec la méthode utilisée, ce qui explique les divergences d'opinion que l'on peut rencontrer dans la littérature.

DEUXIÈME PARTIE

L'adsorbant et les électrolytes

GENERALITES SUR L'ADSORPTION DES ELECTROLYTES

L'adsorption des électrolytes a fait l'objet d'un assez grand nombre de recherches. Les adsorbants les plus divers ont été utilisés. Dans une courte revue de la littérature sur l'adsorption des électrolytes, nous nous bornerons à deux adsorbants : le charbon activé et le gel de silice, qui, par leurs propriétés, semblent s'opposer continuellement dans tous les phénomènes d'adsorption.

Résultats obtenus avec le charbon activé

Les premiers auteurs ⁽¹⁾ qui se sont occupés de l'adsorption des électrolytes par le charbon activé opéraient avec des charbons plus ou moins complexes (charbons de bois, et plus particulièrement charbons de sang) contenant de fortes proportions de cendres ⁽²⁾, de sorte que leurs résultats sont souvent contradictoires.

(1) J.-M. KOLTHOFF : *Rev. Trav. Chim. Pays-Bas*, **46**, 549 (1927), a donné un résumé des résultats obtenus par ces auteurs avec une abondante bibliographie.

(2) Certains auteurs ont essayé de purifier leur charbon par un traitement aux acides chauds, néanmoins la teneur en cendres n'était pas diminuée d'une façon appréciable.

Plus récemment, E.-J. MILLER (*J. Phys. Chem.*), **30**, 1031 (1926), a mis au point une méthode de purification des charbons basée sur un traitement préalable à HF, suivi d'extractions répétées aux acides chauds. Les charbons ainsi privés de leurs matières inorganiques sont ensuite désacidifiés, d'abord partiellement par chauffage à haute température (900° environ) dans un courant de gaz inerte, et ensuite complètement par lavage aux alcalis dilués (0,02 N). Enfin, l'excès d'alcali s'élimine facilement par digestion du charbon avec de l'eau pure.

Les charbons, ainsi purifiés, possèdent les mêmes propriétés que les charbons préparés directement sans cendres, à partir de sucre pur (E.-J. MILLER : *J. Phys. Chem.*, **30**, 1162 (1926)).

Nous avons effectué le traitement préconisé par MILLER sur un charbon de bois activé, livré par la société « Acti-Carbone », et nous avons effectivement réduit la teneur en cendres de 12,8 % à 0,2 % après un premier traitement à HF, et à 0,04 % après un second traitement à HF.

BARTELL et MILLER ⁽³⁾, puis MILLER ⁽⁴⁾ ont repris cette étude en utilisant un charbon de sucre, sans cendres, d'une complexité minima (absence, en particulier, de l'azote qui se trouve dans les charbons de sang). Leur travail, vérifié dans ses grandes lignes par KOLTHOFF ⁽¹⁾, conduit aux conclusions suivantes :

1° Les acides inorganiques sont adsorbés par le charbon activé sans cendres. D'après KOLTHOFF, l'ordre d'adsorbabilité est le suivant :



2° Les bases inorganiques fortes ne sont pas, ou sont même négativement adsorbées;

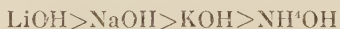
3° Les sels inorganiques d'acide fort et de base forte sont adsorbés hydrolytiquement, c'est-à-dire que l'acide est adsorbé par le charbon (très faiblement d'ailleurs), et qu'une quantité équivalente de base reste en solution;

4° Les sels inorganiques d'acide fort et de base forte accroissent l'adsorption de l'acide correspondant ⁽⁵⁾ et ne modifient pas l'adsorption de la base correspondante qui reste nulle.

Résultats obtenus avec le gel de silice

BARTEL et FU ⁽⁶⁾, utilisant un gel préparé par la méthode de EBLER et FELLNER, c'est-à-dire produit par la réaction de la vapeur de SiCl_4 sur l'eau glacée, débarrassé par HCl par lavage après un chauffage de 250° , et ensuite déshydraté rapidement au chalumeau, sont arrivés aux conclusions suivantes :

1° Les bases organiques fortes sont adsorbées :



2° Les acides inorganiques forts ne sont pas adsorbés :



3° Les sels inorganiques forts sont hydrolytiquement adsorbés, c'est-à-dire que la base est adsorbée, tandis que les acides restent en solution :

(3) F.-E. BARTELL et E.-J. MILLER : *Am. Chem. Soc.*, **44**, 1866 (1922); *Am. Chem. Soc.*, **45**, 1106 (1923); *J. Phys. Chem.*, **28**, 992 (1924).

(4) E.-J. MILLER : *Am. Chem. Soc.*, **46**, 1150 (1924); **47**, 1270 (1925); *J. Phys. Chem.*, **31**, 1197 (1927); *Colloid Symp. Monog.*, **5**, 55 (1928).

(5) Voir également à ce sujet MICHAELIS et P. RONA : *Biochimie Z.*, **97**, 85 (1919); L.-R. PARKS et P.-G. BARTLETT : *Am. Chem. Soc.*, **49**, 1698 (1927).

(6) F.-E. BARTELL et Y. FU : *J. Phys. Chem.*, **33**, 677 (1929).

Sels	cc. d'acide 0,01 N libérés par g. de gel
NaCl 2N	1,88
NaNO ³ 2N	1,84
Na ² SO ⁴ 0,25 N	0,25
KCl 2N	1,60
LiCl 2N	2,03

BARTEL et FU ont essayé de faire la preuve directe de l'adsorption hydrolytique. Voici les résultats :

Adsorption de KCl.... { 40 cc. de solution environ N. 3 gr. de gel.			
cc. de AgNO ³ N/5 utilisés pour 10 cc.		gr. de ClO ⁴ K pour 20 cc.	
avant	après	avant	après
21,06	21,07	2,9138	2,9118

Il semble donc bien qu'il existe une adsorption hydrolytique, mais très faible, qui, dans les conditions précédentes, est de 0,07 %.

MUKHERJÉE (7) et MEHROTA et DHAR (8) ont utilisé, dans leurs expériences d'adsorption des électrolytes, des suspensions colloïdales de silice (la teneur en eau des granules est d'environ 80 %). Leurs résultats, qui ne sont pas complètement en accord avec ceux de BARTELL et FU (adsorption positive d'acides) sont soumis aux mêmes critiques que ceux obtenus avec un charbon actif contenant des cendres. Il est, en effet, impossible de les débarrasser complètement des réactifs utilisés pour leur formation. Si on calcine la silice colloïdale, après lavage soigné, on retrouve la non-adsorbabilité des acides (9). Cependant MUKHERJÉE (10), en utilisant de la silice colloïdale préparée par hydrolyse de SiCl⁴ (absence d'alcali), *chargée négativement*, a réussi à mettre en évidence une adsorption d'acide (qui doit correspondre à un phénomène de peptisation).

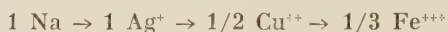
(7) J.-N. MUKHERJÉE : *Nature*, **110**, 732 (1922); *Trans. Faraday Soc.*, **18**, 316 (1923).

(8) M.-R. MEHROTA et N.-R. DAR : *Z. Anorg Allg. Chem.*, **155**, 298 (1926).

(9) A.-F. JOSEPH et J.-S. HANCOCK : *J. Chem. Soc.*, **123**, 2022 (1923)

(10) J.-N. MUKHERJÉE, etc. : *J. Chem. Soc.*, **128**, 3023 (1926); Comp. W. PAULI et E. VALKO : *Kolloïd Z.*, **36**, 334 (1925); **88**, 289 (1926), pour qui la composition des particules colloïdales peut être représentée par la formule : $[x (\text{SiO}_2 + n \text{H}_2\text{O}), y \text{SiO}_3\text{H}]^- + y \text{H}^+$. Par addition de HCl, la diminution de la concentration en ions H⁺ s'explique par la formation de particules chargées positivement selon le schéma $[x (\text{SiO}_2 + n \text{H}_2\text{O}), y \text{SiO}_3\text{H}]^+ + y \text{Cl}^-$.

PATRICK et BARCLAY ⁽¹¹⁾ ont étudié le remplacement de la soude adsorbée par le gel de silice, par les hydroxydes des métaux lourds (en traitant le gel alcalin par les sels solubles des métaux lourds correspondants). Le remplacement se fait selon des lois stoechiométriques :



par suite de l'insolubilité des hydroxides formés. Ils indiquent ce remplacement comme la seule méthode d'imprégnation du gel de silice par les hydroxydes des métaux lourds, car ils considèrent que le « gel pur usuel ne peut ni adsorber,, ni déplacer directement en solution les composés des métaux lourds ». Nous montrerons par la suite comment cette opinion peut, dans certains cas, être erronée.

(11) W.-A. PATRICK et E.-H. BARCLAY : *J. Phys. Chem.*, **29**, 1400 (1925).

ADSORPTION PAR LE GEL DE SILICE
DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES
NE CONTENANT QU'UN ELECTROLYTE

Nous avons tout d'abord constaté, en accord avec les travaux de BARTELL et FU, que notre gel n'adsorbait pas les acides inorganiques forts.

Avec les acides organiques faibles, ou les acides minéraux à haut poids moléculaire comme l'acide silico-tungstique, on observe une adsorption très petite, mais pas nulle, comme le montrent les résultats du tableau ci-dessous :

Acide	Concentration initiale	Milli-équiv. adsorbés par gr. de gel
oxalique	0,1 N	0
tartrique	0,1 N	0
citrique	0,1 N	0
acétique	0,15 N	0,037
propionique	0,15 N	0,037
silico-tungstique (12)	0,05 N	0,030

Les sels des métaux lourds comme les sels de Cu, Zn, Cd, Ni, Fe, etc., ne sont pas adsorbés par le gel de silice.

Les alcalis sont très fortement adsorbés par le gel de silice, mais peuvent être quantitativement éliminés par addition d'acide.

L'adsorption hydrolytique des sels de base forte et d'acide relativement faible, comme les acides organiques, est, comme le montre les résultats ci-dessous, empruntés au travail de BARTELL et FU, relativement peu importante :

Sel		cc. d'acide 0,01 N libérés par 1 gr. de gel
Oxalate de Na. .	0,05 N	2,20
Formiate de Na. .	—	2,64
Benzoate de Na. .	—	3,91
Acétate de Na. .	—	4,94

(12) Nous avons pris pour équivalence dans le cas de l'acide silicotungstique, celle qui correspond au titrage à la phénolphthaléine à chaud.

Nous avons pris des sels plus nettement hydrolysés : *borax*, *métaborate*, *bicarbonate* et *carbonate* de sodium, et avons trouvé alors un phénomène très appréciable.

Les résultats sont résumés dans les tables I, II, III et IV et représentés graphiquement sur la fig. 2.

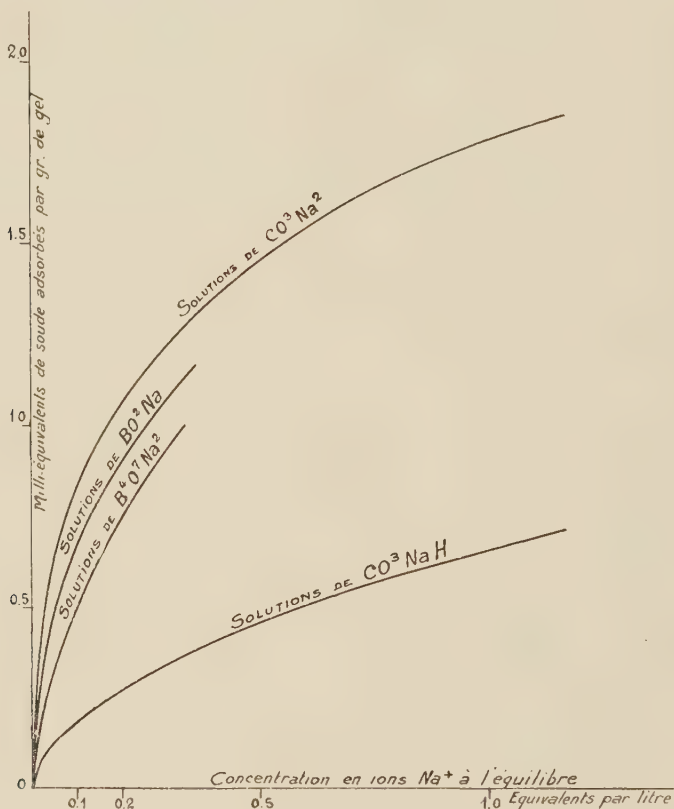


Fig. 2. Adsorption hydrolytique dans les solutions aqueuses de bicarbonate, carbonate, borax et métaborate.

TABLE I. — Adsorption hydrolytique dans les solutions aqueuses de borax par le gel de silice (25 cc. de solution + 2 gr. de gel). Les résultats sont indiqués en milliéquivalents dans 10 cc. de solution avant et après adsorption.

Na ⁺ avant	Na ⁺ après	B ² O ³ après	Na ⁺ adsorbé
0,894	0,581	0,889	0,313
2,058	1,537	—	0,521

TABLE. II. — Adsorption hydrolytique dans les solutions aqueuses de métaborate de soude. Mêmes conditions qu'au tableau I.

Na ⁺ avant	Na ⁺ après	Na ⁺ adsorbé
0,695	0,298	0,397
2.173	1.411	0,762

TABLE III. — Adsorption hydrolytique dans les solutions aqueuses de bicarbonate de soude. Mêmes conditions qu'au tableau I.

Na ⁺ avant	Na ⁺ après	Na ⁺ adsorbé
0,905	0,776	0,129
2.048	1,850	0,198
5.592	5,221	0,371
9,822	9,357	0,465

TABLE IV. — Adsorption hydrolytique dans les solutions aqueuses de carbonate de soude. Mêmes conditions qu'au tableau I.

Na ⁺ avant	Na ⁺ après	Na ⁺ adsorbé
4.640	3,608	1,032
10,358	8,985	1,373

Le dosage de l'acide borique après adsorption, dans la première expérience effectuée avec le borax, montre que l'adsorption est uniquement hydrolytique.

L'ensemble de ces résultats montre que l'adsorption est d'autant plus grande que l'acide est plus faible, ce qui est normal puisque la concentration en soude libérée par hydrolyse est d'autant plus grande que l'acide est plus faible. Mais l'adsorption est limitée par la présence des acides mis en liberté dans la solution, qui sont susceptibles de réagir sur l'alcali adsorbé pour redonner le sel. La « désorption » due à cette cause doit être d'autant plus faible que l'acide est plus fort. *Le gel de silice peut donc être utilisé comme un moyen indirect de classement des corps hydrolysables.*

En résumé, en solution aqueuse, le gel de silice ne possède de propriétés adsorbantes marquées que vis-à-vis des bases. Dans le cas des solutions salines, il n'adsorbe, pour une quantité appréciable, l'alcali libéré par hydrolyse que si l'acide qui lui est combiné est suffisamment faible. Nous verrons par la suite, dans des systèmes plus complexes, qu'il est possible de lever cette restriction.

ISOTHERMES D'ADSORPTION DE LA SOUDE, DE LA BARYTE ET DE L'AMONIAQUE PAR LE GEL DE SILICE

Méthode expérimentale

Les isothermes, à température ordinaire, étaient déterminés, en entier, sur le *même échantillon* de gel, par une méthode que nous appellerons « méthode du tube gradué ».

Au fond d'un tube gradué en cmc. et dixièmes, fermé à un bout, de 50 cmc. environ de capacité, on place 5 gr. de sel et y ajoute une quantité connue de solution. Après 24 heures de contact, coupées d'agitations intermittentes, on place le tube verticalement, laisse décanter, et effectue dans la partie claire des prélèvements de volume connu, permettant de déterminer la concentration de la solution à l'équilibre. On ajoute alors une nouvelle quantité de solution fraîche, et ainsi de suite. La graduation du tube permet de connaître exactement la quantité de solution restant en contact avec le gel après les prélèvements, ainsi que les quantités de solution fraîche ajoutée.

Le grand avantage de cette méthode est de permettre de construire un isotherme toujours avec le même échantillon de gel, tout en ayant, jusqu'à une certaine limite, des changements considérables de concentration par adsorption.

Nous avons étudié l'adsorption de la soude seule, et en solution 3 N en chlorure de sodium; de la baryte seule, et en solution N en chlorure de baryum (dosage acidimétrique à la phénolphthaléine); de l'ammoniaque seule, en solution N en chlorhydrate d'ammoniaque, et en solution N en chlorure de sodium (dosage acidimétrique au méthyl rouge). Les résultats expérimentaux sont condensés dans les tableaux V à XII et traduits graphiquement sur la fig. 3.

Résultats expérimentaux

TABLE V. — Adsorption de la soude seule en solution aqueuse.

Concentration à l'équilibre Mols/litre	Millimols adsorbés par gr. de gel
0,0135	1,580
0,0360	2,665
0,0632	3,475

TABLE VI. — Adsorption de la soude en solution 3N en chlorure de sodium.

Concentration à l'équilibre Mols/litre	Millimols adsorbés par gr. de gel
0,0000	0,776
0,0019	1,310
0,0060	1,918
0,0236	3,036

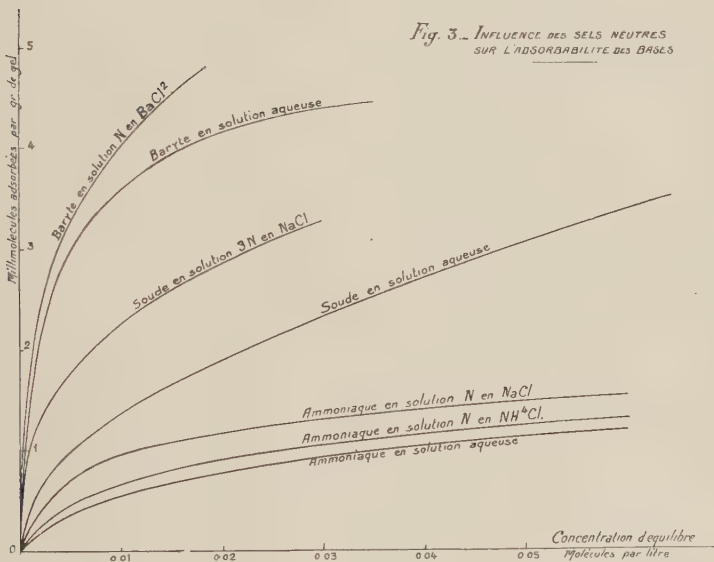


Fig. 3. — INFLUENCE DES SELS NEUTRES
SUR L'ADSORBABILITE DES BASES

TABLE VII. — Adsorption de la baryte seule en solution aqueuse.

Concentration à l'équilibre Mols/litre	Millimols adsorbés par gr. de gel
0,0021	2,206
0,0042	2,869
0,0074	3,370
0,0187	4,115
0,0322	4,452

TABLE VIII. Adsorption de la baryte en solution N en chlorure de baryum.

Concentration à l'équilibre Mols/litre	Millimols adsorbés par gr. de gel
0,0021	2,383
0,0031	2,724
0,0052	3,346
0,0114	4,244

TABLE IX. — Adsorption de l'ammoniaque seule.

Concentration à l'équilibre Mols/litre	Millimols adsorbés par gr. de gel
0,0285	0,928
0,0656	1,252
0,1102	1,446
0,2622	1,698

TABLE X. — Adsorption de l'ammoniaque en solution N en chlorhydrate d'ammoniaque.

Concentration à l'équilibre Mols/litre	Millimols adsorbés par gr. de gel
0,0200	0,926
0,0513	1,227
0,0941	1,460
0,1663	1,663
0,2812	1,848

Table XI. — Adsorption de l'ammoniaque en solution normale en chlorure de sodium.

Concentration à l'équilibre Mols/litre	Millimols adsorbés par gr. de gel
0,0090	0,979
0,0380	1,384
0,0760	1,666
0,1767	1,953
0,2992	2,134

Les résultats des tableaux V et XI montrent que l'addition des sels neutres correspondants tend à accroître l'adsorption des bases par le gel de silice. L'action est bien plus marquée dans le cas de la soude et de la baryte que dans le cas de l'ammoniaque, ce qui semble indiquer que l'ionisation de la base en solution joue un rôle. L'ammoniaque est une base faible, et l'addition de chlorhydrate d'ammoniaque tend à augmenter la concentration en molécules non dissociées. Comme l'adsorption est accrue, il semble donc que l'adsorption porte sur les molécules non dissociées.

Dans le cas des électrolytes forts, comme la soude et la baryte, l'explication est moins nette, car il n'est pas prouvé que les sels neutres diminuent la dissociation. Nous avons cependant un certain nombre de raisons de penser que l'adsorption est moléculaire.

Théorie de l'adsorption moléculaire des électrolytes

Dans le cas du charbon activé, il est assez bien démontré que les acides sont adsorbés sous forme moléculaire. Le caractère fortement spécifique de l'adsorption des acides forts est une des meilleures preuves. Comment expliquer, par exemple autrement, que HSCN est très fortement adsorbé alors que H²SO⁴ ne l'est pas du tout.

MILLER et BANDEMER ⁽¹³⁾, d'autre part, ont montré que les acides adsorbés n'avaient plus de pouvoir invertissant vis-à-vis des sucres (propriété caractéristique de la présence d'ions H⁺).

KOLTHOFF ⁽¹⁾ explique l'adsorption moléculaire des acides par le charbon activé de la façon suivante : Pour tous les électrolytes forts, il y a un équilibre entre deux formes, une forme « pseudo » et une forme « ionogène » :



La forme ionogène, d'après les théories modernes, est complètement ionisée. La forme « pseudo » a, au contraire, les caractères d'un non électrolyte, et c'est elle qui est adsorbée. L'équilibre est réversible et la loi des masses lui est applicable. Ce schéma explique bien, en particulier, le fait que l'addition d'acide sulfurique accroît notablement l'adsorption des autres acides forts.

On peut penser que les alcalis adsorbés spécifiquement par le gel de silice sont sous forme moléculaire, puisque charbon activé et gel de silice se correspondent symétriquement au point de vue des propriétés adsorbantes. L'expérience suivante semble confirmer cette hypothèse.

Quand on agite une solution de soude et de chlorure de sodium contenant de la phénophtaléine, donc colorée intensément en rouge, avec du gel de silice en quantité suffisante, on constate que rapidement l'ensemble redevient incolore, semblant indiquer l'absence d'ions OH⁻, tant dans la solution qu'à la surface de l'adsorbant. On ne saurait invoquer, pour expliquer ce phénomène, la forma-

(13) E.-J. MILLER et S.-L. BANDEMER : *Am. Chem. Soc.*, **49**, 1686 (1927).

tion de silicates, car les PH des mono et di-silicates sont respectivement 12,1 et 10,4 (14).

Nous avons trouvé, incidemment, un autre indicateur de la présence d'ions OH^- , le bleu de molybdène en solution colloïdale, et l'avons aussi utilisé à déceler les ions OH^- adsorbés par le gel de silice.

Emploi du bleu de molybdène comme indicateur des ions OH^- .

— La réduction d'une solution acide d'un molybdate quelconque donne une solution bleue, qui est en réalité une solution colloïdale précipitée facilement par les ions H^+ . Le bleu de molybdène semble répondre à la formule Mo^5O^{14} , et on peut vraisemblablement le considérer comme un molybdate de molybdyle (MoO^{+++}) :



En effet, l'action des alcalis sur le bleu de molybdène a pour effet de le dissocier en acide molybdique (qui donne le sel de l'alcali correspondant) et un précipité brun clair, qui est vraisemblablement $\text{MoO}(\text{OH})^3$.

Cette décomposition peut se produire par hydrolyse, et comme telle, elle est grandement accélérée par la présence d'ions OH^- ainsi que le montrent les expériences suivantes.

Le précipité de bleu de molybdène préparé par action de zinc sur une solution chlorhydrique de molybdate d'ammoniaque, est filtré, lavé à l'acide chlorhydrique à 5 % pour éliminer le zinc et autres impuretés, puis à l'alcool et séché à l'étuve. On en fait une solution à environ 0,25 gr. par litre, par peptisation à chaud. La solution colloïdale obtenue est extrêmement stable.

Les expériences d'hydrolyse ont été faites à la température du bain-marie, pendant un temps bien déterminé. Un dispositif simple nous permettait d'étudier cinq solutions simultanément dans les mêmes conditions.

1^{er} *Essai*. — Les tubes contenaient les solutions suivantes :

1. — La solution aqueuse de bleu de molybdène pure (5 cc.);
2. — Comme 1, mais avec en outre 1,0 cc. d'une solution de NaCl à 1 %;
3. — Comme 1 mais avec, en outre, 1,0 cc. d'une solution d'acétate de soude à 1 %;
4. — Comme 3, mais avec 0,25 cc.
5. — Comme 3, mais avec 0,05 cc.

(14) G. HAEGG : *Z. Anorg. Chem.*, **155**, 20 (1926).

Après 2 minutes de contact avec l'eau bouillante, on observe une baisse à peu près identique de l'intensité de la coloration pour les solutions 1, 2 et 5. Les solutions 3 et 4 sont complètement décolorées.

2^e Essai :

1. — Tube témoin;
 2. —
 3. —
 4. —
 5. —
- } La solution de bleu de molybdène était additionnée de quantités
d'acide sulfurique à 1 % variant de 0,05 cc. à 1 cc.

La durée de contact avec le B.M. étant de 10 minutes, la solution aqueuse était complètement décolorée; pour les autres la coloration croissait régulièrement avec la quantité d'acide ajoutée.

3^e Essai :

1. — Tube témoin;
2. — Addition de 1 cc. de solution à 1 % de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$
3. — — — — — HCO_2Na
4. — — — — — $\text{C}^2\text{O}_4\text{Na}_2$
5. — — — — — MoO^4Na_2

2 mn. au bain-marie. Toutes les solutions 2, 3, 4 et 5 sont complètement décolorées. La coloration de la solution 1 a seulement baissé d'intensité.

4^e Essai :

1. — Tube témoin;
2. — Addition de 1 cc. de solution à 1 % de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$
3. — — — — — 0,1 cc. —
4. — Addition de 1 cc. de solution à 1 % de SO_4Na_2
5. — On additionne 2 cc. d'une solution à 1 % de NaOH en présence de phénolphthaléine, de gel de silice, jusqu'à décoloration complète; on centrifuge, enlève le liquide surnageant, ajoute un cristal de ClNa et la solution de bleu de molybdène.

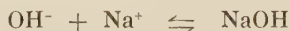
2 mn. au bain-marie. — La solution 2 est complètement décolorée. La coloration des solutions 3, 4 et 5 est à peu près identique, et un peu plus faible que celle de la solution 1.

Ainsi, une solution à 1 % de sulfate de soude contient à peu près autant d'ions OH^- qu'une solution à 0,1 % d'acétate de soude. D'autre part, une solution à 2 % de soude, en présence d'une quantité suffisante de gel de silice et d'un peu de chlorure de sodium ne donne pas plus d'ions OH^- qu'une solution à 1 % de sulfate de soude, ce qui confirme nos hypothèses sur l'adsorption des alcalis par le gel de silice.

Si l'accroissement de l'adsorption de l'ammoniaque, par le gel de silice, observé en présence de chlorhydrate d'ammoniaque, est dû à une rétrogradation de la dissociation de l'ammoniaque, l'addition d'un sel comme le chlorure de sodium, ne semblant pas, à priori, susceptible de réagir avec l'ammoniaque, ne devrait avoir aucun effet. Contre notre attente nous avons trouvé une action plus grande qu'avec le chlorhydrate d'ammoniaque. Ainsi, par exemple, pour une concentration d'équilibre 0.1 N, les quantités d'alcali adsorbées par 1 gr. de gel sont approximativement les suivantes :

ammoniaque seule	1,40 millimolécules
ammoniaque + ClNH_4 (sol. N)	1,48 millimolécules
ammoniaque + ClNa (sol. N)	1,76 millimolécules

L'explication de ce paradoxe est la suivante ⁽¹⁵⁾ : Nous avons, dans la solution ammoniacale de chlorure de sodium, un peu d'ions OH^- et beaucoup d'ions Na^+ , il doit se faire quelques molécules non dissociées (où « pseudo ») de soude qui vont être adsorbées de préférence à l'ammoniaque (cf. ordre d'adsorbabilité des bases, page 22). L'équilibre :



va être détruit, il va se former de nouvelles molécules non dissociées de soude, à leur tour adsorbées, et ainsi de suite, jusqu'à obtention d'un état d'équilibre.

Ce mécanisme a été vérifié complètement par des expériences nombreuses reportées dans le chapitre suivant ⁽¹⁶⁾.

(15) Rappelons que la détermination de la quantité d'ammoniaque adsorbée était déduite de la quantité d'ions OH^- disparus, à la suite de titrages acidimétriques au méthyl rouge.

(16) Un résumé des résultats obtenus a paru dans une note aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences : 195, 43 (1932).

ADSORPTION DES CATIONS DANS LES SOLUTIONS AMMONIACALES D'ELECTROLYTES FORTS

*Adsorption des ions Na^+ d'une solution ammoniacale
de chlorure de sodium*

Méthode expérimentale

Dans chaque expérience on utilisait 2 gr. de gel et 25 cc. de solution. Après 12 heures de contact, coupées d'agitations intermittentes, la quantité adsorbée était déterminée par différence entre la concentration initiale et la concentration finale.

Les ions Na^+ étaient dosés pondéralement sous forme de sulfate de soude. Quand la solution avait été en contact avec le gel, une évaporation à l'acide fluorhydrique éliminait la silice qui avait pu être peptisée. — Les ions Cl^- étaient déterminés volumétriquement par la méthode classique au nitrate d'argent et au sulfo-cyanure de potassium.

Résultats expérimentaux

Les résultats numériques sont rassemblés dans le tableau XII.

TABLE XII. — Adsorption des ions Na^+ d'une solution de chlorure de sodium par le gel de silice, en présence et en l'absence d'ammoniacale. 25 cc. de solution + 2 gr. de gel. Les résultats sont exprimés en millimolécules dans 10 cc. de solution avant et après adsorption.

Solution	Na^+ avant	Cl^- avant	Na^+ après	Cl^- après	ΔNa^+	ΔCl^-
Ammoniacale (N)	1,357	1,355	0,865	1,360	-0,492	-0,005
Neutre	1,357	1,360	1,352	1,358	+0,005	-0,002
Ammoniacale (N)	2,638	2,642	1,930	2,645	-0,708	+0,003
Neutre	2,634	2,635	2,628	2,630	-0,006	-0,005
Ammoniacale (N)	5,156	5,160	4,244	5,157	-0,912	-0,003
Neutre	5,160	5,163	5,153	5,163	-0,007	0,000

Discussion

Les conclusions qui se dégagent de ces résultats sont les suivantes :

1° L'adsorption des ions Na^+ et des ions Cl^- dans une solution neutre de chlorure de sodium est nulle, à la précision des mesures. Par conséquent, si l'adsorption hydrolytique existe, elle est nécessairement très faible. Ceci n'est pas en contradiction avec les résultats de BARTELL et FU, puisque l'adsorption hydrolytique enregistrée par ces auteurs dans le cas de KCl n'a été que de 0,006 millimolécules sur 7,007 présentes par gr. de gel.

2° En présence d'ammoniaque on observe une adsorption relativement grande des ions Na^+ et une adsorption nulle des ions Cl^- . Il y a eu, par conséquent, adsorption de soude. Cette adsorption croît quand la concentration en ions Na^+ croît. Ce résultat est bien celui que laissaient prévoir les particularités présentées par le système ammoniacque-chlorure de sodium, étudié précédemment, en suivant l'adsorption des ions OH^- .

L'adsorption de la soude dans les solutions ammoniacales de chlorure de sodium est une conséquence de la préexistence dans la solution d'un équilibre que l'on peut représenter schématiquement par :



qui, en présence de gel de silice, est détruit par adsorption préférentielle, et rendu ainsi perceptible.

Ce déplacement de la soude par l'ammoniacque n'est pas très classique, mais il n'a rien d'extraordinaire en lui-même⁽¹⁷⁾, et on peut reproduire un phénomène du même genre avec l'acide acétique et l'iodure de potassium. La solution acétique d'iodure de potassium libre, au contact de l'oxygène de l'air, beaucoup plus d'iode, par suite de la formation de IH , que la solution neutre d'iodure de potassium dans les mêmes conditions.

Ces expériences de déplacement d'une base forte par une base faible sont très intéressantes, car elles montrent qu'il est possible, par adsorption sélective, de mettre en évidence des équilibres à constance très faible.

(17) Le rapport des forces de bases est seulement approximativement de 1 à 50. (En solution N/10 à 25° on a exactement pour la fraction dissociée 81,1 % pour la soude et 1,5 % pour l'ammoniacque).

Nous avons complété cette étude de l'adsorption sélective des ions Na^+ par la recherche de l'influence des facteurs concentration en ammoniacque d'une part, et concentration en chlorhydrate d'ammoniacque d'autre part.

*Adsorption des ions Na^+ d'une solution ammoniacale
de chlorure de sodium en fonction de la concentration
en ammoniacque*

Méthode expérimentale et résultats

Les expériences d'adsorption étaient faites dans les mêmes conditions que précédemment.

Un titrage acidimétrique direct donnait la quantité totale d'alcali adsorbé.

Les ions Na^+ étaient déterminés par pesée sous forme de sulfate de soude.

La différence entre OH^- total adsorbé et Na^+ adsorbé donnait l'adsorption réelle en ammoniacque.

Dans toutes ces expériences, la concentration initiale en ions Na^+ était maintenue constante, et la seule variable était la concentration en ammoniacque.

Les résultats expérimentaux sont donnés dans la table XIII et mis sous forme de graphique sur la figure 4.

TABLE XIII. — Adsorption du chlorure de sodium en fonction de la concentration en ammoniacque. Mêmes conditions qu'au tableau XII.

OH^- avant	OH^- après	OH^- adsorbé	Na^+ avant	Na^+ après	Na^+ adsorbé	NH_4OH adsorbé
0,472	0,057	0,415	2,548	2,309	0,239	0,176
0,804	0,257	0,647	—	2,224	0,324	0,323
1,581	0,641	0,940	—	2,147	0,401	0,539
3,479	2,154	1,325	—	2,069	0,479	0,846
6,117	4,540	1,577	—	2,055	0,493	1,084
11,246	9,406	1,840	—	2,013	0,535	1,305
14,031	12,036	1,945	—	1,999	0,549	1,396

Discussion

En examinant ces chiffres, et plus particulièrement la figure 4, on est frappé par le fait suivant : l'adsorption de la soude croît d'abord très rapidement en fonction de la concentration en ammoniacque, puis semble tendre vers une valeur de saturation. Cepen-

dant une comparāison des quantités adsorbées avec l'isotherme d'adsorption de la soude (fig.3) montre qu'il ne peut nullement y avoir saturation de l'adsorbant par la soude.

L'explication est probablement la suivante : Nous avons précédemment indiqué que l'adsorption des ions Na^+ était la conséquence de la réaction :



Le chlorhydrate d'ammoniaque formé est alors susceptible de réagir, comme un acide, sur la soude adsorbée pour redonner ClNa et NH^4OH (phénomène tout à fait comparable à la désorption par les acides dans le cas de l'adsorption hydrolytique), de sorte que l'équilibre observé est la résultante de deux phénomènes agissant en sens inverse : adsorption et désorption.

Conformément à l'équilibre (1), l'addition à l'avance de chlorhydrate d'ammoniaque doit diminuer d'une façon appréciable la quantité de soude adsorbée. C'est ce que vérifient les expériences suivantes.

Adsorption des ions Na^+ d'une solution de chlorure de sodium, en présence d'ammoniaque et de chlorhydrate d'ammoniaque

Ces expériences furent conduites comme précédemment, mais la seule variable était la quantité de chlorhydrate d'ammoniaque initialement présente.

TABLE XIV. — Adsorption des ions Na^+ d'une solution de chlorure de sodium en présence de chlorhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque. Mêmes conditions qu'au tableau XII.

CINH^4 mis	Na^+ avant	Na^+ après	Na^+ adsorbé	NH^4OH avant	NH^4OH après	OH^- adsorbé	CINH^4 total
0,000	2,548	2,046	0,502	8,460	6,725	1,735	0,502
0,952	—	2,240	0,308	—	—	—	1,260
3,808	—	2,407	0,141	—	—	—	3,949
6,664	—	2,491	0,057	—	—	—	6,721

(a)

α) Dans ces 4 expériences, la concentration finale en ammoniaque était identique aux erreurs d'expérience près (plus ou moins 0,05 cc.) sur 12,7 cc. Le chiffre 6,725 représente la moyenne de ces quatre expériences.

Un simple examen de la fig. 5 montre l'influence considérable de la concentration en chlorhydrate d'ammoniaque. La concentration en ClNH^4 ayant varié de 0,05 N à 0,67 N, l'adsorption de la soude a baissé des 9/10 de sa valeur initiale.

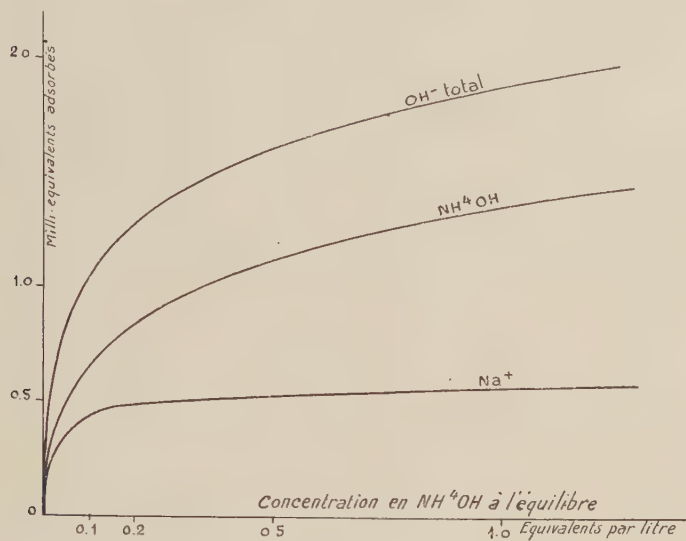


Fig. 4. — ADSORPTION DES IONS Na^+ DANS UNE SOLUTION DE NaCl EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN AMMONIAQUE

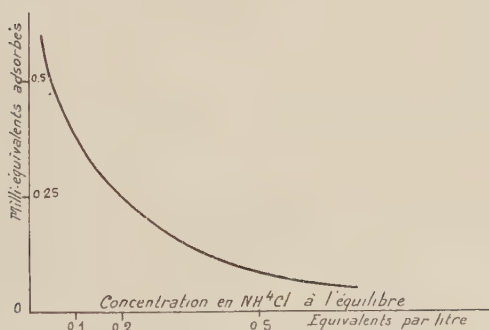


Fig. 5. — INFLUENCE DU CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE SUR L'ADSORPTION DES IONS Na^+

Il faut noter un fait curieux, c'est la constance de la quantité d'ions OH^- adsorbés en présence de quantités très variables de chlorhydrate d'ammoniaque. Vraisemblablement l'ammoniaque formée par réaction de ClNH^4 sur NaOH adsorbée à la surface du gel, prend exactement la place de la soude sur l'adsorbant.

*Influence de l'anion sur l'adsorption des ions Na^+
des solutions aqueuses de sels de sodium en présence d'ammoniaque*

Il nous a paru intéressant de rechercher le rôle de l'anion sur l'adsorption de la soude déplacée de ses sels par l'ammoniaque. Nous avons, dans ce but, comparé l'adsorption de ClNa , NaNO_3 , Na_2SO_4 et $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ en solutions ammoniacales N.

L'échantillon de gel utilisé possédait un pouvoir adsorbant plus faible que celui utilisé dans les études précédentes, aussi nous avons déterminé à nouveau l'adsorption dans les solutions de chlorure de sodium.

TABLE XIV. — Adsorption des ions Na^+ d'une solution de chlorure de sodium, ammoniacale N. Mêmes conditions qu'au tableau XII.

Na^+ avant	Na^+ après	Na^+ adsorbé
1,257	0,856	0,401
1,971	1,456	0,515
3,960	3,245	0,715
5,001	4,230	0,771

TABLE XV. — Adsorption des ions Na^+ d'une solution ammoniacale de nitrate de soude. Mêmes conditions que précédemment.

Na^+ avant	Na^+ après	Na^+ adsorbé
1,098	0,715	0,383
2,245	1,675	0,570
3,282	2,618	0,664
5,660	4,861	0,799

TABLE XVI. — Adsorption des ions Na^+ d'une solution ammoniacale de sulfate de soude. Mêmes conditions qu'au tableau XII.

Na^+ avant	Na^+ après	Na^+ adsorbé
1,049	0,682	0,367
2,084	1,519	0,565
5,188	4,370	0,818

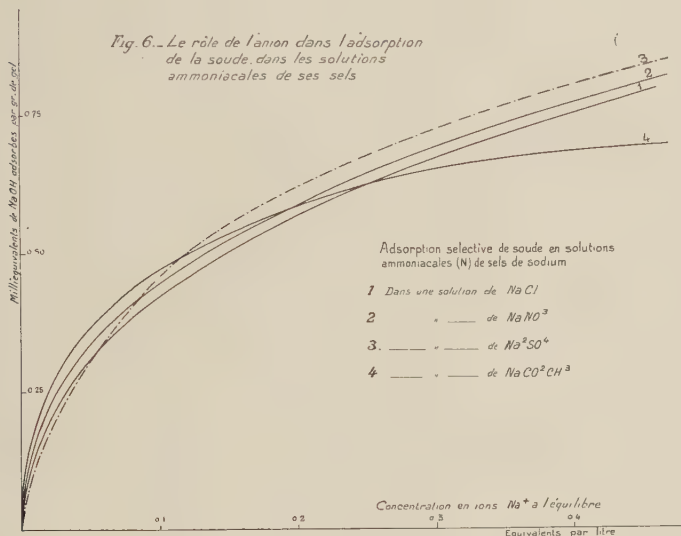
TABLE XVII. — Adsorption des ions Na^+ d'une solution ammoniacale d'acétate de soude. Mêmes conditions que précédemment.

Na^+ avant	Na^+ après	Na^+ adsorbé
0,626	0,358	0,269
1,275	0,795	0,430
1,872	1,309	0,563
3,773	3,111	0,662
5,630	4,946	0,684

Discussion des résultats

L'examen des tableaux XIV et XVII et des courbes de la figure 6 nous révèle les faits suivants :

Aux faibles concentrations d'équilibre, l'adsorption des ions Na^+ dans les solutions des différents sels est peu différente. Celle dans l'acétate de soude est toutefois un peu supérieure aux autres, ce qui était attendu puisque l'acide acétique est un acide relativement faible.



A plus hautes concentrations, au contraire, l'adsorption dans les solutions d'acétate de soude devient moins considérable que dans les solutions des autres sels. Nous avons pensé tout d'abord que ce fait pouvait être dû à une association de l'acétate de soude, ce qui aurait pour effet de diminuer la concentration en acétate de soude actif. Cependant, d'après les tables de LANDOLT-BORNSTEIN, et des travaux inédits effectués par Mlle HUN⁽¹⁸⁾, par voie cryoscopique et ébullioscopique, l'acétate de soude se comporte en solution d'une façon tout à fait normale.

On peut alors interpréter ces faits de la façon suivante : la courbe d'adsorption de la soude en solution ammoniacale d'acétate de soude est seule normale, les autres sont décalées vers le haut

(18) Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Nancy.

par suite de la formation d'un sel double $XNa \cdot XNH^4$, ce qui a pour effet de diminuer la concentration en sels ammoniacaux actifs, c'est-à-dire exerçant une action désorbante. Cette formation de complexes est d'autant plus marquée que la concentration en sel XNa est plus grande. Nous verrons dans la suite d'autres cas encore, où il faut admettre une semblable explication.

Influence du cation sur l'adsorption des ions alcalins dans les solutions de leurs chlorures en présence d'ammoniaque

Les résultats obtenus précédemment nous ont incité à poursuivre un peu plus loin cette étude, et en particulier à chercher si l'adsorption des hydroxydes alcalins déplacés de leurs sels par l'ammoniaque était spécifique. La spécificité est en effet un des piliers de la théorie de l'adsorption *moléculaire* des bases.

Nous avons donc étudié l'adsorption par le gel de silice des chlorures de lithium, sodium et potassium en présence d'ammoniaque.

TABLE XVIII. — Adsorption des ions alcalins dans les solutions ammoniacales de leurs chlorures. Mêmes conditions qu'au tab. XII.

Sel	Conc. init. en NH^4OH	Cation avant	Cation après	Cation adsorbé
Li Cl	0,1 N	1,000	0,735	0,265
Li Cl	0,2 N	2,001	1,592	0,409
Na Cl	0,1 N	1,000	0,724	0,276
Na Cl	0,2 N	2,004	1,582	0,422
KCl	0,1 N	1,002	0,691	0,311
KCl	0,02 N	2,003	1,532	0,461

Dans les conditions expérimentales où nous avons opéré, l'ordre l'adsorbabilité est le suivant :

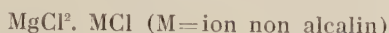


c'est-à-dire l'ordre inverse de la série lyophile, qui, d'après BARTELL et Fu ⁽⁶⁾ régit l'adsorption des bases alcalines par le gel de silice.

Ce désaccord apparent tient vraisemblablement dans l'intervention d'un facteur supplémentaire dans nos expériences : présence du sel ammoniacal formé (en quantité équivalente à la base adsorbée).

On peut en donner une interprétation analogue à celle du paragraphe précédent : formation d'un complexe $MCl \cdot NH^4Cl$ se faisant avec une facilité décroissante dans l'ordre de la série lyophile.

Cette formation de sels doubles peut être rapprochée de celle des carnallites. ROUYER ⁽¹⁹⁾ a montré, par une méthode ébullioscopique, que les sels doubles du type carnallite :



existaient incomplètement dissociés en solution, et que la facilité de leur formation était par ordre décroissant :



c'est-à-dire exactement l'ordre que nous avons supposé exister pour les sels doubles du type $\text{NH}^+\text{Cl.MCl}$. Ceci nous conduit à penser que notre explication est vraisemblablement correcte.

*Adsorption des ions alcalino-terreux
dans les solutions ammoniacales de leurs chlorures*

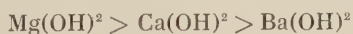
Pour compléter cette étude de l'adsorption d'hydroxydes par déplacement de leurs sels par l'ammoniaque, nous avons également étudié la spécificité dans le cas des métaux alcalino-terreux.

Pour éviter la précipitation des bases, peu solubles, par addition d'ammoniaque, nous avons été obligé d'ajouter à l'avance du chlorhydrate d'ammoniaque.

TABLE XIX. — Adsorption des hydroxydes alcalino-terreux par le gel de silice. Mêmes conditions qu'au tableau XII.

Sel	Conc. init. en NH^+OH	Conc. init. en NH^+Cl	Cation m. équiv. avant	Cation m. équiv. après	Cation m. équiv. ads.
BaCl^2	0,1 N	0,2 N	1,000	0,762	0,238
BaCl^2	0,2 N	0,4 N	2,000	1,627	0,373
CaCl^2	0,1 N	0,2 N	1,004	0,696	0,308
CaCl^2	0,2 N	0,4 N	2,002	1,546	0,456
MgCl^2	0,1 N	0,2 N	1,001	0,647	0,354
MgCl^2	0,2 N	0,4 N	1,995	1,413	0,582

Dans ce cas, on retrouve l'ordre normal de la série lyophile :



ce qui indique que le facteur introduit par la présence d'un sel ammoniacal est, soit négligeable, soit à peu près identique pour les divers cations alcalino-terreux.

(19) M.-E. ROUYER : Thèse, Nancy, 1928, p. 75.

Il faut remarquer aussi que, malgré la présence, *à l'avance*, d'une quantité très appréciable de chlorhydrate d'ammoniaque l'adsorption des cations alcalino-terreux en solution O, 1 N est quasi aussi forte que celle des cations alcalins, et, en solution O, 2 N, elle est même plus forte. Ceci tient à ce que l'adsorbabilité des bases alcalino-terreuses est beaucoup plus grande que celles des bases alcalines. La vérification est difficile à faire avec la magnésie et la chaux, trop peu solubles, mais elle est possible avec la baryte. En comparant, en effet, l'adsorption de la baryte à celle de la soude (page 37) on trouve que la première est beaucoup plus forte que la seconde.

ADSORPTION DES HYDROXYDES DES METAUX LOURDS DANS LES SOLUTIONS AMMONIACALES DE SELS COMPLEXES

Les résultats obtenus dans les chapitres précédents nous ont conduit à penser qu'il devait être possible d'adsorber directement les hydroxydes des métaux lourds, contrairement à ce que pensaient PATRICK et BARCLAY ⁽¹¹⁾ en les faisant entrer dans un complexe ne précipitant pas par l'ammoniaque.

Nous avons tout d'abord étudié l'adsorption des ions Fe^{+++} dans une solution ammoniacale du complexe tartrique.

Adsorption du fer dans un complexe tartrique en présence d'ammoniaque

Préparation du complexe tartrique de fer

On précipitait par l'ammoniaque, 10 cc. d'une solution d'alun ferrique contenant un équivalent de fer par litre (M/3). L'hydroxyde formé était débarrassé de ses électrolytes par lavage à l'eau bouillante, jusqu'à disparition de la réaction des ions SO_4^{--} dans le filtrat.

Ce précipité était ensuite placé dans un b cher et additionné de 10 cc. d'une solution équivalente d'acide tartrique. Le précipité ne se dissout pas entièrement dans ces conditions, même à chaud.

Pour obtenir la dissolution de l'hydroxyde de fer, nous avons ajouté des quantités variables d'une solution équivalente normale de tartrate d'ammoniaque.

Avec des quantités de tartrate d'ammoniaque inférieures à 2,5 cc. on n'obtient pas de dissolution complète. Au-dessus de cette quantité, il y a, au contraire, dissolution à chaud. La coloration rouge brun de cette solution perd de son intensité au fur et à mesure que la quantité de tartrate d'ammoniaque croît, ce qui prouve que le complexe devient plus parfait.

Nous avons étudié l'adsorption de deux de ces solutions en présence et en l'absence d'ammoniaque.

Méthode d'analyse

Le fer fut déterminé par la méthode au chlorure titaneux, avec le sulfocyanure de K comme indicateur interne. En milieu très acide, le complexe est détruit et l'acide tartrique ne réagit pas sur le chlorure titaneux; le titrage est donc exact.

Pour le dosage de l'acide tartrique, nous avons utilisé son oxydation complète en CO_2 et H_2O par l'acide chromique.

TAUFEL et WAGNER ⁽²⁰⁾ utilisent pour ce dosage une acidité de 60 % en SO_3H^2 . L'addition d'acide sulfurique provoque une forte élévation de température (110° - 120°), l'oxydation se poursuit rapidement, et elle est terminée par chauffage 1/4 d'heure au B.M. L'excès d'oxydant est déterminé par voie iodométrique.

Cette méthode nous a toujours donné des résultats trop forts, et nous avons utilisé le mode opératoire suivant, qui nous a donné d'excellents résultats : Nous avons réduit la teneur en acidité sulfurique à 20 % et avons fait bouillir 1/2 heure au réfrigérant ascendant à la petite flamme d'un bunsen. Nous avons, d'autre part, remplacé le titrage en retour par voie iodométrique, par un titrage au chlorure titaneux, étalonné au moyen de la solution de bichromate qui nous servait pour faire nos oxydations. La diphénylamine servait d'indicateur oxydimétrique interne. Le bichromate était lui-même étalonné par la méthode à SO_4Fe et MnO^+K .

Voici les résultats obtenus à partir d'acide tartrique pur :

Solution faite par pesée : 0,1117 N
Trouvé par acidimétrie : 0,1115 N
Trouvé par oxydimétrie : 0,1120 N

Résultats expérimentaux

La méthode expérimentale fut celle que nous avons toujours suivie : 2 gr. de gel + 25 cc. de solution. — 12 h. de contact. — Les déterminations faites sur des prises de 10 cc. sont exprimées dans le tableau XX en milli-équivalents dans 10 cc. dans le cas du fer, et en millimolécules dans 10 cc. dans le cas de l'acide tar-

(20) K. TAUFEL et C. WAGNER : *Z. Analyt. Chem.*, **67**. 16 (1925).

trique. — Nous avons également utilisé dans ce tableau les abréviations suivantes :

Fe = Solution en	$\frac{\text{Fe}^{+++}}{30}$
AH = Solution en	$\frac{\text{acide tartrique}}{20}$
ANH ⁴ = Solution en	$\frac{\text{tartrate d'ammoniaque}}{20}$
NH ⁴ OH = Solution en	$\frac{\text{NH}_4\text{OH}}{10}$

TABLE XX. — Adsorption de l'hydroxyde de fer par le gel de silice dans les solutions ammoniacales de tartrate complexe de fer.

Solution	Acide tartrique					
	Fe avant	Fe après	Fe adsorbé	Total avant	Total après	Total adsorbé
Fe+AH+ANH ⁴	1,000	0,984	0,016	0,991	0,980	0,011
Fe+AH+ANH ⁴ +1 NH ⁴ OH.....	0,992	0,816	0,176	1,048	1,046	0,002
Fe+AH+ANH ⁴ +2 NH ⁴ OH.....	0,994	0,782	0,212			
Fe+AH+1/2 ANH ⁴	1,000	0,976	0,024	0,782	0,757	0,025
Fe+AH+1/2 ANH ⁴ +NH ⁴ OH....	0,992	0,806	0,186	0,752	0,754	—0,002

Discussion

L'adsorption des ions Fe⁺⁺⁺, dans une solution de tartrate complexe, sans addition d'ammoniaque, est très faible. Il paraît y avoir correspondance entre les équivalents fer et l'acide tartrique total adsorbés, mais ces quantités sont si faibles que l'on ne peut rien affirmer.

En présence d'ammoniaque, au contraire, on voit nettement qu'il y a adsorption d'ions Fe⁺⁺⁺, sans adsorption d'anion. Nous sommes donc, comme dans le cas NaCl + NH⁴OH, forcés de conclure à l'adsorption de la base Fe (OH)³.

On peut évidemment faire l'objection que l'ammoniaque détruit en partie le complexe et libère de l'hydroxyde de fer colloïdal qui est adsorbé comme tel. Pour réfuter cette objection, nous avons préparé une solution d'hydroxyde de fer colloïdal en ajoutant une très petite quantité d'ammoniaque à une solution de chlorure ferrique diluée. Nous avons mis cette solution en contact avec le gel, puis nous avons filtré et lavé le gel à l'eau froide. S'il y a adsorption de colloïde, celle-ci est irréversible et il est possible de laver le gel.

Le gel a été traité ensuite par un acide, le filtrat ne donnait pas de coloration au sulfocyanure, même dans l'éther. Ceci prouve que le colloïde d'hydroxyde de fer n'est pas adsorbé par le gel de silice.

*Généralisation des phénomènes d'adsorption sélective
dans les solutions complexes (citriques ou tartriques)*

Nous avons étendu les expériences précédentes à un grand nombre d'autres métaux, dans le but d'obtenir des gels recouverts d'oxydes, pouvant, en raison de leur grande surface, constituer des catalyseurs intéressants. Le succès a dépassé toutes nos espérances, comme le montre le nombre de cas où le recouvrement a été possible.

Les expériences qui suivent ont été conduites un peu différemment des précédentes. On mettait le métal à déposer sous forme d'une solution complexe ne précipitant pas par l'ammoniaque. Nous avons toujours utilisé, dans ce but, une solution, soit citrique, soit tartrique. La solution ammoniacale était mise en contact avec le gel, puis, après adsorption, le gel était séparé par filtration et lavé soigneusement. Il n'y a pas, dans ce processus, à craindre de désorption appréciable, par suite de la grande insolubilité de tous les hydroxydes déposés. L'analyse était alors effectuée sur un échantillon de ce gel.

TABLE XXI. — Adsorption sélective d'hydroxydes dans les solutions ammoniacales complexes (citriques ou tartriques).

Numéro	Métal dont l'oxyde a été déposé	Millimolécules de métal déposées par gr. de gel
1	Mg ⁺⁺	1,494
2	Al ⁺⁺⁺	1,382
3	Fe ⁺⁺	1,548
4	Cr ⁺⁺⁺	0,432
5	Mn ⁺⁺	0,540
6	Ti ⁺⁺⁺⁺	0,210
7	Sn ⁺⁺⁺⁺	1,241
8	Pb ⁺⁺	2,118
9	(UO ₂) ⁺⁺	0,498
10	(VO) ⁺⁺	1,360
11	(MoO) ⁺⁺⁺ (?)	0,305

Dans le cas de Mg, Al, Pb, on faisait une solution à 10 % d'un sel soluble quelconque, chlorure, nitrate, sulfate, et à 10 % également en acide citrique. La solution utilisée pour l'adsorption était constituée de trois parties de la solution citrique et de deux parties d'ammoniaque concentrée du commerce.

Dans le cas du fer, si on veut avoir un dépôt important, il est nécessaire d'utiliser un sel ferreux. La solution citrique ammoniacale est très oxydable en présence d'air, il est bon d'effectuer l'adsorption en présence d'hydrogène. Le gel de silice recouvert d'hydroxyde ferreux s'oxyde également très rapidement à l'air.

Dans le cas du chrome, la solution fraîchement préparée d'un sel de chrome et d'acide citrique (à 10 % de chaque) précipite par addition d'ammoniaque. Si on la laisse « vieillir » pendant un mois environ, elle ne précipite plus et on peut effectuer les expériences d'adsorption. La solution citrique ammoniacale « vieillit » aussi rapidement, le complexe devient plus parfait, et l'adsorption quasi-nulle.

Dans le cas du titane, nous avons pris, comme sel, l'oxalate double de titane et de potassium. En utilisant des solutions à 10 % en sel et en acide citrique, il y a, par addition d'ammoniaque, un précipité d'oxalate d'ammoniaque cristallisé que l'on sépare par filtration.

Dans le cas du manganèse, il faut prendre, pour éviter l'oxydation de la solution citrique ammoniacale, les mêmes précautions que dans le cas du fer. L'oxyde manganoux, déposé sur le gel, s'oxyde à l'air partiellement en oxyde manganique (Mn^{+++}).

Dans le cas de l'étain, on prend une solution de chlorure stanneux que l'on oxyde par l'acide nitrique, car la solution tartrique stanneuse précipite par l'ammoniaque, mais pas la solution stannique.

Le cas de l'uranium est identique à celui du magnésium. Il faut cependant remarquer que, si on fait un complexe où l'uranium est anion, comme celui obtenu en ajoutant un excès de carbonate d'ammoniaque à une solution de nitrate d'uranyle, l'adsorption en présence d'ammoniaque est nulle.

Pour obtenir un gel recouvert d'un oxyde de vanadium, on procède de la manière suivante : On réduit du métavanadate d'ammoniaque par un excès d'acide citrique en présence d'un peu d'acide chlorhydrique. La solution du sel de vanadyle (V^{***}) obtenue forme un complexe avec l'acide citrique, et ne précipite pas par l'ammoniaque, mais elle est alors très oxydable. Il est donc nécessaire de prendre les mêmes précautions que dans le cas du fer.

Nous avons enfin réussi à déposer du molybdène sur le gel de silice de la façon suivante : On réduit une solution concentrée de molybdate d'ammoniaque par le zinc en milieu acide. Il se forme, au bout

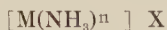
d'assez peu de temps, un abondant précipité bleu, que l'on filtre. Ce précipité de bleu de molybdène se peptise dans l'eau pure, on est donc obligé, pour le débarrasser des sels de zinc qu'il contient, de le laver à l'eau acidulée. Le précipité de bleu de molybdène est ensuite décomposé par l'ammoniaque, la majeure partie se dissout, et il reste une masse brune ayant un peu l'apparence de l'oxyde de fer, et qui est vraisemblablement $\text{MoO}(\text{OH})^2$. Ce précipité est dissous dans l'acide tartrique. La solution ammoniacale est très stable, on peut faire les expériences d'adsorption en présence d'air. Le dépôt brun rose que l'on obtient s'oxyde lentement à l'air en MoO^3 incolore.

Ces expériences d'adsorption d'hydroxydes métalliques montrent combien est générale notre théorie du déplacement des bases par l'ammoniaque, en présence de gel de silice : celui-ci rompt l'équilibre par adsorption *sélective* des bases libérées. Nous avons réussi, sans exception, à mettre en évidence une adsorption, toutes les fois que nous avons pu obtenir une solution complexe, stable en milieu alcalin, et susceptible de libérer par action d'ammoniaque un oxyde à fonction basique.

Il faut encore remarquer qu'étant donnée la grande insolubilité des divers oxydes métalliques utilisés, les solutions ammoniacales complexes ne doivent contenir l'hydroxyde adsorbé qu'à une concentration extrêmement faible (inférieure au produit de solubilité), et, cependant, l'adsorption est en général considérable.

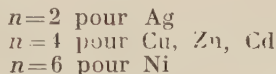
ADSORPTION DES COMPLEXES AMMONIACAUX

Un certain nombre de métaux, Ag, Cu, Zn, Cd, Ni, Co, donnent, lorsqu'on additionne d'ammoniaque une solution d'un de leurs sels, d'abord un précipité d'hydroxyde, puis ce précipité se dissout dans un excès d'ammoniaque en donnant une solution limpide, où le cation se trouve plus ou moins dissimulé à ses réactifs habituels. On attribue à ces complexes, en général, les formules :



ou M représente l'ion métallique, et X l'anion du sel utilisé.

Les indices de coordination n ont habituellement les valeurs suivantes :



L'existence des ions complexes $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Cu(NH_3)_4]^{++}$, $[Zn(NH_3)_4]^{++}$, $[Cd(NH_3)_4]^{++}$, a été prouvée par de nombreuses mesures physiques, par BODLANDER et FITTIG ⁽²¹⁾, KONOWALOFF ⁽²²⁾, REYCHLER ⁽²³⁾, GAUSS ⁽²⁴⁾, BLANCHARD ⁽²⁵⁾, WITHNEY et MELCHER ⁽²⁶⁾, BONSDORFF ⁽²⁷⁾, LOCKE et FORSSALL ⁽²⁸⁾, EULER ⁽²⁹⁾. Leurs conclusions sont basées sur des mesures de point de congélation, conductivités spécifiques, tensions partielles d'ammoniaque, modifications de viscosité, etc... des solutions métalliques ammoniacales. L'existence de l'ion argentique complexe a été aussi démontrée par BERTHELOT et DELÉPINE ⁽³⁰⁾ en mesurant la chaleur de dissolution du nitrate d'argent dans l'ammoniaque.

(21) BODLANDER et FITTIG : *Z. Phys. Chem.*, **39**, 597 (1902).

(22) D. KONOWALOFF : *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **30**, 367 (1898); **31**, 910 (1899).

(23) A. REYCHLER : *Bull. Soc. Chim.*, **13**, 387 (1895); *Ber.*, **28**, 555 (1895).

(24) W. GAUSS : *Z. Anorg. Chem.*, **25**, 236 (1900).

(25) A.-A. BLANCHARD : *Am. Chem. Soc.*, **26**, 1315 (1904).

(26) W.-R. WITHNEY et A.-C. MELCHER : *Am. Chem. Soc.*, **25**, 69 (1903).

(27) W. BONSDORFF : *Z. Anorg. Chem.*, **41**, 132 (1904).

(28) J. LOCKE et J. FORSSALL : *Am. Chem. Soc.*, **31**, 268 (1904).

(29) H. EULER : *Ber.*, **36**, 3400 (1903).

(30) BERTHELOT et DELÉPINE : *C. R.*, **129**, 326 (1899).

DAWSON et Mc CRAE ⁽³¹⁾, par des mesures de coefficient de partage de l'ammoniaque entre la solution ammoniacale complexe et le chloroforme, et Mlle WIJS ⁽³²⁾, par des mesures de pression partielle d'ammoniaque, ont mis en évidence dans le cas de Cu, Zn, Cd, l'existence d'une dissociation de l'ion complexe à 4 NH³, conduisant à un ion complexe à 2 NH³.

On a d'ailleurs isolé des sels complexes de ces métaux dont l'indice de coordination est 2. Ainsi BOUZAT ⁽³³⁾ a préparé le sel :



en traitant une solution ammoniacale de chlorure de cuivre par l'alcool à 50 %.

KANE ⁽³⁴⁾ a préparé le sel :



à partir d'une solution saturée de SO⁴Zn, en y faisant barboter un courant de NH³ jusqu'à dissolution complète du précipité.

Le sel Cl²Zn. 2 NH³ se forme dans les piles Leclanché ⁽³⁵⁾. Il est facile à obtenir en plongeant une lame de Zn dans une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque ⁽³⁶⁾.

De même dans le cas du cadmium, différents auteurs ⁽³⁷⁾, ⁽³⁸⁾ ⁽³⁹⁾, ont obtenu des sels complexes à 2 NH³.

Littérature de l'adsorption des complexes ammoniacaux

L'adsorption des complexes ammoniacaux du cuivre et du cobalt a été étudiée par SCHILOW et NÉKRASSOV ⁽⁴⁰⁾ en utilisant le charbon activé comme adsorbant. Ils ont conclu à l'adsorption d'un ion [Cu(NH₃)₂]⁺⁺ et, toutes les fois que cela était possible, d'un ion [Co(NH₃)₂]⁺⁺, par suite d'une réduction des complexes cobaltiques, soit par le charbon, soit par les impuretés qu'il contient.

(31) H.-M. DAWSON et J.-Mc CRAE : *J. Chem. Soc.*, **77**, 1239 (1900).

(32) M^{lle} H.-J. DE WIJS : *Rec. trav. Chim. Pays-Bas*, **44**, 663 (1925).

(33) BOUZAT : *Ann. Chim. Phys.*, **7**, **29**, 350 (1903).

(34) R. KANE : *Ann. Chim. Phys.* (2), **72**, 225 (1909).

(35) E. PRIWOZNIK : *Pogg. Ann.*, **142**, 467 (1871); *Ber.*, **9**, 612 (1876).

(36) H. RITTHAUSEN : *J. Prakt. Chem.*, **60**, 473 (1853).

(37) CROFT : *Phil. Mag.*, **31**, 355 (1842).

(38) W. KRASNIK : *Arch. Pharm.*, **229**, 569 (1891).

(39) TASSILY : *C. R.*, **124**, 1022 (1897).

(40) N. SCHILOW et D. NÉKRASSOV : *Z. Phys. Chem.*, **118**, 79 (1925).

H. RAKOWSKY ⁽⁴¹⁾ a observé l'adsorption par l'amidon d'une base cupriammoniacale complexe de composition $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2](\text{OH})^2$ dans la solution ammoniacale d'un sel de cuivre.

G. TESTONI ⁽⁴²⁾ a indiqué également que la silice possédait un pouvoir adsorbant élevé pour les ions métalliques des solution ammoniacales de CuSO_4 , NiSO_4 , CoCl_2 .

SMITH et REYERSON ⁽⁴³⁾ ont signalé enfin que le gel de silice était susceptible d'adsorber des quantités appréciables d'ions métalliques lourds dans leurs solutions complexes ammoniacales, et en ont déduit un procédé commode pour obtenir des gels métallisés.

Les auteurs qui ont utilisé le gel de silice comme adsorbant ne semblent pas s'être préoccupés de l'état dans lequel l'ion métallique se trouvait à la surface de l'adsorbant. C'est dans ce sens que nous avons étudié l'adsorption des combinaisons ammoniacales complexes par le gel de silice.

Méthode expérimentale

Dans tout ce chapitre, nous avons employé le mode opératoire suivant : 2 gr. de gel étaient ajoutés à 20 cc. de la solution à expérimenter. La durée de contact était de 6 heures, l'expérience ayant montré que c'était un temps plus que suffisant pour atteindre l'équilibre. La solution était ensuite séparée du gel par filtration et analysée.

Le *cuivre* a été dosé en milieu légèrement sulfurique par voie iodométrique : addition de KI en excès, formation de $\text{CuI} + \text{I}$ et titrage de l'iode libéré à l'hyposulfite.

Le *zinc* était précipité sous forme de phosphate ammoniaco-zincique et dosé acidimétriquement par la méthode de TRAVERS et M^{lle} PERRON ⁽⁴⁴⁾.

Le *cadmium* était pesé sous forme de molybdate de cadmium par la méthode de VILEY ⁽⁴⁵⁾.

L'*argent* était déterminé volumétriquement par cyanimétrie. On ajoutait un excès de CNK, et titrait en retour par une solution étalonée de nitrate d'argent, en utilisant la formation d'iodure d'argent comme indicateur.

(41) H. RAKOWSKY : *Ueber die adsorption*, Diss Moskau, 1913. Cité par SCHILLOW et NÉKRASSOV.

(42) G. TESTONI : *Ann. Chim. Applicata*, **16**, 45 (1926).

(43) G.-W. SMITH et L.-H. REYERSON : *Am. Chem. Soc.*, **52**, 2584 (1930).

(44) A. TRAVERS et M^{lle} PERRON : *Ann. Chim.*, (10), **2**, 62 (1924).

(45) R.-C. VILEY : *Ind. Eng. Chem.*, (édit. anal.), **3**, 14 (1931).

Le *nickel* était déterminé par voie cyanométrique d'une façon tout à fait analogue à celle utilisée pour l'argent.

Le *cobalt* était dosé par voie iodométrique suivant la technique indiquée par MALAPRADE ⁽⁴⁶⁾.

L'*ammoniaque* totale était déterminée par acidimétrie : la solution à analyser était distillée sur de la magnésie, et l'ammoniaque libérée recueillie dans un excès d'acide titré.

Tous les résultats sont exprimés en millimolécules (pour 10 cc. dans le cas des solutions, par gr. dans le cas du gel), aussi bien pour les ions monovalents comme NH_4^+ que pour les ions divalents Cu^{++} , Zn^{++} , ... SO_4^{--} .

Adsorption du complexe cupri-ammoniacal

Les résultats expérimentaux ont été résumés dans les tables XXII et XXIII.

TABLE XXII. — Adsorption de NH_3 et Cu^{++} par le gel de silice dans une solution de sulfate de cuivre ammoniacal.

Solu- tion	NH_3 avant	NH_3 après	Cu^{++} avant	Cu^{++} après	NH_3 adsorbé	Cu^{++} adsorbé	$\text{NH}_3/\text{Cu}^{++}$ avant	$\text{NH}_3/\text{Cu}^{++}$ dans le gel
I	8,986	5,826	2,210	0,636	3,160	1,574	4,06	2,008
II	14,468	10,980	3,594	1,880	3,488	1,714	4,00	2,035
III	21,320	17,480	5,714	3,792	3,840	1,922	3,73	1,998
IV	40,526	36,488	12,436	10,424	4,038	2,012	3,26	2,007

TABLE XXIII. — Adsorption des ions SO_4^{--} par le gel de silice dans une solution de sulfate de cuivre ammoniacal.

Solution	SO_4^{--} avant	SO_4^{--} après	SO_4^{--} adsorbé
I	2,208	2,174	0,034

Les solutions I et II ont été obtenues en additionnant d'ammoniaque une solution de sulfate de cuivre jusqu'à obtention d'une solution bien limpide.

La solution IV a été préparée par addition d'ammoniaque concentrée du commerce à une solution saturée de sulfate de cuivre, jusqu'à ce que la liqueur ne présente plus qu'un léger trouble et filtration.

La solution III a été préparée à partir de la solution IV par dilution et addition d'un peu d'ammoniaque.

(46) L. MALAPRADE : *Bull. Soc. Chim.*, **47** 405 (1930).

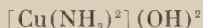
Discussion

Les rapports initiaux $\text{NH}_3/\text{Cu}^{++}$ pour les solutions III et IV montrent qu'il est possible, en milieu concentré, de redissoudre l'hydroxyde de cuivre dans l'ammoniaque *avant d'atteindre la composition théorique du complexe à 4 NH_3* . Au contraire, dans les solutions plus diluées (sol. I), il faut un léger excès d'ammoniaque par rapport à $\text{NH}_3/\text{Cu}^{++}=4$.

Ces résultats indiquent qu'il doit y avoir plusieurs complexes possibles, mais d'une stabilité différente.

L'examen des chiffres de la dernière colonne du tableau XXII, qui donne le rapport $\text{NH}_3/\text{Cu}^{++}$ dans l'adsorbant, montre qu'aux erreurs d'expérience près, *ce rapport est constant quelle que soit la solution, et égal à 2*. Il semble par conséquent que l'on doive conclure comme l'ont fait SCHILOW et NÉKRASSOV ⁽⁴⁰⁾ et RAKOWSKÝ ⁽⁴¹⁾, à l'adsorption d'un ion complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{++}$ ⁽⁴⁷⁾.

Les résultats du tableau XXIII nous montrent que la quantité d'ions SO_4^{--} adsorbés est très faible, et égale à environ 2 % de celle des ions Cu^{++} adsorbés. Nous pouvons par conséquent affirmer qu'il y a eu (pour 98 % au moins), adsorption d'un hydrate complexe :



en supposant, comme précédemment, que c'est la base complexe, à l'état *moléculaire*, qui est adsorbée.

Sous quelle forme se trouvent les ions SO_4^{--} adsorbés ? Admettons pour un instant qu'ils le soient sous forme d'un sel complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4$. La quantité d'ammoniaque adsorbée sous forme d'hydrate complexe est alors :

$$3,160 - 4 \times 0,034 = 3,024 \text{ millimolécules}$$

La quantité de cuivre adsorbée dans ce même hydrate est :

$$1,574 - 0,034 = 1,540 \text{ millimolécules}$$

ce qui nous conduirait pour cet hydrate à un rapport $\text{NH}_3/\text{Cu}^{++}$ égal à 1,96. Comme l'expérience nous a donné, pour le rapport

(47) Notons en passant que les rapports $\text{NH}_3/\text{Cu}^{++}$ dans l'adsorbant déduits des résultats de SCHILOW et NÉKRASSOV sont 2,28 et 2,20, donc beaucoup moins bons que les nôtres. Ceci s'explique facilement par une adsorption simultanée de sulfate d'ammoniaque (qu'ils ont démontré réellement adsorbable par leur charbon). La formation de ce sel est une conséquence de l'adsorption de l'ion $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{++}$.

$\text{NH}_3/\text{Cu}^{++}$ dans l'adsorbant, la valeur 2,008, il est très probable que les ions SO_4^{--} se trouvent adsorbés sous forme du sel complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2] \text{SO}_4$.

Voici maintenant comment on peut interpréter la réaction. On peut considérer qu'on a, dans la solution du complexe ammoniacal, l'équilibre :

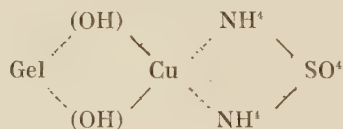


démontré par DAWSON et MAC CRAE ⁽³¹⁾ et M^{lle} DE WIJS ⁽³²⁾, qui explique la possibilité de dissoudre totalement l'hydrate de cuivre en solution concentrée, avant d'atteindre le rapport $\text{NH}_3/\text{Cu}^{++} = 4$. Une partie de l'ammoniac ainsi libéré s'hydrate et, comme dans le cas précédemment traité $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{OH}$, il y a déplacement de l'équilibre :

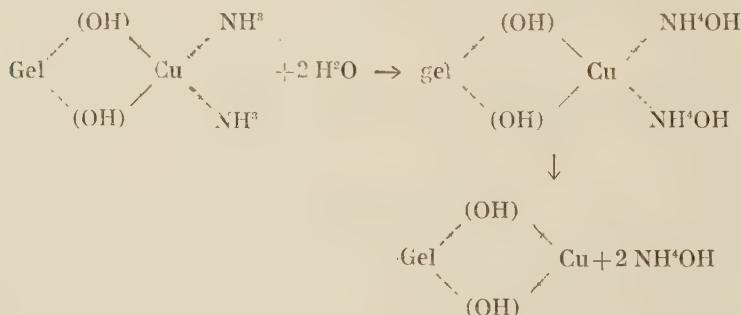


par suite de l'adsorption *sélective* de la base $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2] (\text{OH})_2$.

On peut expliquer l'adsorption des ions SO_4 , d'ailleurs très faible, par suite de la présence des molécules de NH_3 fixées au cuivre et probablement tournées vers la solution, les (OH) étant, au contraire, selon toute vraisemblance, tournés vers le gel. Ce qui peut schématiquement être représenté comme suit :



Ce schéma explique aussi l'hydrolyse du complexe adsorbé par le gel de silice et formation d'oxyde de Cu restant fixé sur le gel :



Adsorption du complexe ammoniacal du zinc

Les solutions ammoniacales de sulfate de zinc sont moins stables que les solutions correspondantes de cuivre. La dissolution de l'hydroxyde de zinc, pour être complète, nécessite un fort excès d'ammoniaque. On peut diminuer un peu l'excès nécessaire en ajoutant une très petite quantité de sulfate d'ammoniaque.

Les solutions utilisées dans nos expériences contenaient un petit excès de sulfate d'ammoniaque et d'ammoniaque.

TABLE XXIV. — Adsorption de NH^3 et de Zn^{++} dans une solution ammoniacale de sulfate de zinc.

NH^3 avant	NH^3 après	Zn^{++} avant	Zn^{++} après	NH^3 adsorbé	Zn^{++} adsorbé	$\text{NH}^3/\text{Zn}^{++}$ avant	$\text{NH}^3/\text{Zn}^{++}$ dans le gel
11,964	8,853	2,148	0,610	3,111	1,538	5,59	2,02
16,070	12,171	3,445	1,540	3,899	1,905	4,66	2,04

Toutes les conclusions auxquelles nous sommes arrivés dans le cas du cuivre s'appliquent sans changement ici.

Adsorption du complexe ammoniacal du cadmium

Les solutions ammoniacales de sulfate de cadmium sont encore moins stables que celles de zinc. Les mêmes remarques sont vraies.

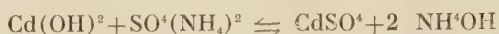
Le tableau XXV donne les résultats obtenus dans deux expériences conduites de façon tout à fait différente. Dans la première nous avons fait un complexe en milieu très concentré, de manière à avoir un rapport $\text{NH}^3/\text{Cd}^{++}$ initial aussi petit que possible. — Le deuxième essai a été fait au contraire en présence d'une forte quantité de sels ammoniacaux, ce qui a permis de réduire le rapport $\text{NH}^3/\text{Cd}^{++}$ au-dessous de la valeur 4.

TABEAU XXV. — Adsorption de NH^3 et de Cd^{++} dans une solution ammoniacale de sulfate de cadmium.

NH^3 avant	NH^3 après	Cd^{++} avant	Cd^{++} après	NH^3 adsorbé	Cd^{++} adsorbé	$\text{NH}^3/\text{Cd}^{++}$ avant	$\text{NH}^3/\text{Cd}^{++}$ dans le gel
40,248	36,684	9,666	8,070	3,564	1,596	4,16	2,23
12,078	9,636	3,176	1,666	2,442	1,510	3,80	1,61

Dans le premier cas, il semble bien qu'il y ait encore adsorption de la base complexe $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2](\text{OH})^2$, mais en même temps il y a une légère adsorption d'ammoniaque.

Dans le second cas, le rapport $\text{NH}^3/\text{Cd}^{++}$ dans l'adsorbant baisse par suite d'une adsorption simultanée de base complexe et de base simple $\text{Cd}(\text{OH})^2$. En effet, comme le sulfate d'ammoniaque a amené la redissolution de l'hydroxyde de cadmium bien avant que la quantité d'ammoniaque théorique nécessaire pour former le complexe ait été versée, on a eu la réaction :



On se trouve donc tout à fait dans le même cas que celui des sels alcalino-terreux en présence de sels ammoniacaux et d'ammoniaque, et comme dans ce cas, il y a adsorption de base simple.

Pour essayer de démontrer d'une façon plus rigoureuse l'adsorption d'une base complexe $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2](\text{OH})^2$, nous avons conduit les expériences un peu différemment.

L'équation (II), page 64, montre qu'à toute molécule de base complexe adsorbée correspond la formation d'une molécule de sulfate d'ammoniaque. Or, il est possible de différencier l'ammoniaque libre ou complexe de l'ammoniaque du sulfate d'ammoniaque. En effet, le sulfate de cadmium étant neutre au rouge de méthyle, l'addition d'acide titré à une solution complexe de sulfate de cadmium nous amène, lors du virage de l'indicateur, au stade sulfate de cadmium, sulfate d'ammoniaque, c'est-à-dire nous permet de déterminer l'ammoniaque libre ou complexe. Une distillation sur de la magnésie nous donne d'autre part la quantité d'ammoniaque totale existant dans la solution. La différence entre ces deux chiffres permet de calculer la quantité de sulfate d'ammoniaque.

Si donc, on détermine de cette façon la quantité de sulfate d'ammoniaque formé par adsorption, et si on y ajoute la quantité d'ions SO_4^{--} adsorbés (48), on doit retrouver la quantité de cadmium adsorbé.

NH^3 total	avant 18,794
NH^3 libre ou complexe	avant 18,604
NH^3 sous forme de $\text{SO}^4(\text{NH}_4)^2$	0,190

(48) Puisque nous savons qu'il y a une petite adsorption de sel complexe à côté de celle de la base libre, et que celle-ci échappe à la réaction de production du sulfate d'ammoniaque.

NH ³ total	après	14,970
NH ³ libre ou complexe	après	11,630
NH ³ sous forme de SO ⁴ (NH ₄) ²		3,340
Cd ⁺⁺	avant	3,623
Cd ⁺⁺	après	1,984
Cd ⁺⁺	ads.	1,639
SO ₄ ⁻⁻	avant	3,713
SO ₄ ⁻⁻	après	3,660
SO ₄ ⁻⁻	ads.	0,053

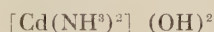
Rapports NH³/Cd⁺⁺ { dans l'adsorbant : 2,33
initial : 5,18

SO⁴(NH₄)² formé dans l'adsorption :

$$\frac{3,340 - 0,190}{2} = 1,575$$

Cd ⁺⁺ adsorbé sous forme de base complexe	1,575
Cd ⁺⁺ adsorbé sous forme de sel complexe	0,053
Cd ⁺⁺ adsorbé calculé	1,628
Cd ⁺⁺ adsorbé trouvé	1,639

Le bon accord observé, ajouté au fait que le rapport NH³/Cd⁺⁺ initial de 5,18 est tombé à 2,33 dans l'adsorbant, prouve que le cadmium en solution complexe ammoniacale est adsorbé, pour 97 %, sous forme de base complexe :



c'est-à-dire sensiblement au même taux que le cuivre.

Adsorption du complexe ammoniacal du nickel

La formule du complexe ammoniacal du nickel ne semble pas très bien établie. Pour Mlle DE WIJS, on aurait en solution des ions complexes à 6, 4 et 2 NH³.

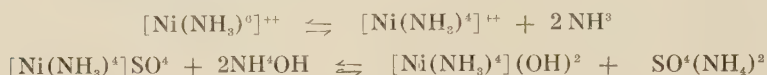
Nous avons également soumis à l'adsorption par le gel de silice des solutions ammoniacales de sulfate de nickel et nous avons obtenu les résultats suivants :

TABLEAU XXVI. — Adsorption de NH³ et Ni⁺⁺ dans une solution ammoniacales de sulfate de nickel par le gel de silice.

Solu- tion	NH ³ avant	NH ³ après	Ni ⁺⁺ avant	Ni ⁺⁺ après	NH ³ adsorbé	Ni ⁺⁺ adsorbé	NH ³ /Ni ⁺⁺ avant	NH ³ /Ni ⁺⁺ dans le gel
I	21,348	18,252	3,592	2,848	3,096	0,744	5,95	4,16
II	26,100	22,896	5,265	4,500	3,204	0,765	4,96	4,19

Les solutions I et II contenaient toutes deux un excès de sulfate d'ammoniaque, mais il était bien plus considérable dans le cas de la solution II que dans le cas de la solution I.

Les rapports $\text{NH}_3/\text{Ni}^{++}$ dans l'adsorbant sont voisins de 4 et semblent bien indiquer l'adsorption d'une base complexe à 4 NH_3 , par suite de la décomposition d'un complexe à 6 NH_3 existant dans la solution, selon le schéma :



Pour pouvoir affirmer cette hypothèse, nous avons, comme dans le cas du cadmium, comparé à la quantité de nickel adsorbée dans l'hypothèse de l'adsorption d'une base complexe, avec l'adsorption expérimentalement trouvée. Les résultats sont les suivants :

MILLIMOLÉCULES				
NH_3 total.....	avant...	17,008	après...	11,369
NH_3 libre ou complexe.....	avant...	17,072	après...	12,584
NH_3 en $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$	avant...	0,064	après...	1,215
Ni^{++}	avant.....	1,373		
Ni^{++}	après.....	0,766		
Ni^{++}	adsorbé....	0,607		
SO_4^{--}	avant.....	1,404		
SO_4^{--}	après.....	1,362		
SO_4^{--}	adsorbé....	0,042		
Ni^{++} adsorbé, calculé.....		0,617		
Ni^{++} adsorbé, trouvé.....		0,607		

Il faut remarquer que la quantité d'ammoniaque adsorbée est du même ordre de grandeur dans le cas du Cu, Zn et Cd, tandis que la quantité de nickel adsorbé est de l'ordre de deux fois moins. La quantité d'ions SO_4 reste cependant du même ordre de grandeur que dans le cas du cuivre et du cadmium, ce qui tend à justifier le mécanisme d'adsorption de ces ions que nous avons formulé.

L'accord satisfaisant entre les résultats observés et calculés pour l'adsorption du nickel, et le fait que le rapport $\text{NH}_3/\text{Ni}^{++}$ dans l'adsorbant est voisin de 4, comme le montrent les résultats du tableau XXVI, nous permettent de conclure que la solution ammoniacale de sulfate de nickel renferme le complexe :



Adsorption du complexe ammoniacal de l'argent

Il est facile de préparer des solutions de sulfate d'argent ayant un rapport NH^3/Ag^+ voisin de 2, c'est-à-dire correspondant au complexe théorique.

Les résultats de l'adsorption dans de telles solutions par le gel de silice sont donnés dans le tableau XXVII.

TABLEAU XXVII. — Adsorption de NH^3 et de Ag^+ dans une solution ammoniacale de sulfate d'argent par le gel de silice.

NH^3 avant	NH^3 après	Ag^+ avant	Ag^+ après	NH^3 adsorbé	Ag^+ adsorbé	NH^3/Ag^+ avant	NH^3/Ag^+ dans le gel
4,186	3,314	2,068	1,414	0,872	0,654	2,02	1,33
2,616	1,874	1,290	0,776	0,742	0,514	2,03	1,44

Notre théorie de dissociation des complexes ammoniacaux par le gel de silice demanderait dans ce cas des rapports NH^3/Ag^+ dans l'adsorbant beaucoup plus voisins de 1 que ceux donnés ici.

On peut, comme dans le cas du cadmium, mettre en évidence l'adsorption d'une base complexe, en déterminant la quantité de sel ammoniacal formé dans la solution. Une expérience effectuée sur une solution de nitrate d'argent ammoniacal nous a donné :

Ag^+ adsorbé.....	0,622 millimolécules
NO^3NH^4 formé.....	0,625 millimolécules

Dans ce cas, on n'a pas d'adsorption d'anion, contrairement à ce qui se passe avec les autres complexes ammoniacaux.

On peut interpréter la valeur trop élevée des rapports NH^3/Ag^+ dans le gel de la manière suivante : Le complexe à 1 NH^3 doit être très stable, car la redissolution totale de l'hydrate d'argent se fait bien avant que le rapport NH^3/Ag dans la solution atteigne la valeur de 1. Il existe alors, dans la solution, de l'ammoniaque libre à côté du complexe à 1 NH^3 , qui s'adsorbe pour son propre compte. Cette adsorption est encore facilitée par le fait que les bases argentiques complexes sont beaucoup plus fortes que les bases complexes du cuivre, etc., ce qui rend leur déplacement beaucoup plus difficile.

Adsorption d'un complexe ammoniacal cobalteux

Le sulfate cobalteux donne, par addition d'ammoniaque, d'abord un précipité d'hydrate cobalteux qui se dissout dans un excès d'ammoniaque en donnant un complexe cobalteux. Ce complexe

cobalteux n'est pas stable et s'oxyde rapidement à l'air pour donner un complexe cobaltique. La solution obtenue est si compliquée que nous avons renoncé à l'étudier.

Quand on ajoute du carbonate d'ammoniaque à une solution d'un sel cobalteux, il précipite d'abord du carbonate de cobalt rose, qui se dissout dans un grand excès de carbonate d'ammoniaque pour donner un sel double ou complexe :

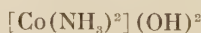


Si, dans la solution d'un sel cobalteux, on précipite CO^3Co par le carbonate d'ammoniaque, et si on ajoute de l'ammoniaque, on obtient rapidement une dissolution complète du précipité. Cette solution est cobateuse, car acidifiée doucement en présence de KI, elle ne libère pas d'iode. Cette solution par hydrolyse d'autre part reprécipite du carbonate cobalteux. Comme le sulfate de cobalt seul, en présence d'ammoniaque, donne un complexe cobaltique, il est probable que le complexe formé à partir de CO^3Co contient le radical CO_2 dans l'ion complexe, ce qui rend son oxydation beaucoup plus difficile, puisqu'à l'air elle est pratiquement nulle. Si l'on veut, par conséquent, conserver une solution alcaline cobateuse, il n'y a qu'à se placer en présence de carbonates.

Nous avons soumis cette solution à l'adsorption. Dans un premier essai nous avons déterminé le rapport $\text{NH}^3/\text{Co}^{++}$ dans l'adsorbant, et avons trouvé pour 1 gr. de gel :

$$\frac{\text{NH}^3}{\text{Co}^{++}} = \frac{2,458}{1,127} = 2,18$$

La solution soumise à l'adsorption est rouge violacé; le gel placé dans cette solution devient immédiatement bleu. Ceci prouve que l'adsorbant a extrait de la solution une substance qui ne s'y trouvait pas, ou était du moins à l'état de traces. Il est, de plus, possible de laver l'adsorbant sans décomposer la substance adsorbée (en évitant la carbonatation de l'air), alors que dans tous les cas précédents le lavage démolissait partiellement le complexe adsorbé en donnant l'hydrate correspondant. L'analyse du gel après lavage nous a montré l'absence d'ions CO_3^{--} et SO_4^{--} , tandis que le rapport NH^3/Co est devenu 2,03. En raisonnant par analogie avec les cas précédents, il semble que le gel ait adsorbé le complexe :

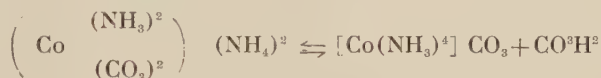


Nous avons également soumis à l'adsorption la solution contenant le carbonate double de cobalt et d'ammonium. Le gel en a extrait le même corps bleu, et l'analyse nous a donné après trois lavages :

$$\frac{\text{NH}_3}{\text{Co}^{++}} = \frac{1,947}{0,937} = 2,08$$

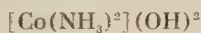
Nous avons cherché dans la littérature si on avait étudié les complexes formés par dissolution du carbonate de cobalt dans l'ammoniaque, mais nous n'avons rien trouvé, en particulier dans la dernière édition de GMÉLIN KRAUT. Il ne nous est donc pas possible, ne connaissant pas la structure du complexe point de départ, de donner une théorie sûre du phénomène.

Nous pensons que la solution ammoniacale du carbonate de cobalt contient en équilibre deux complexes :



Le premier très stable, existant en quantité prépondérante, le second n'existant, au contraire, qu'à l'état de traces. Cette hypothèse est confirmée par le fait que lorsqu'on veut redissoudre du carbonate de cobalt dans du carbonate d'ammoniaque il faut un excès considérable de carbonate, excès nécessaire, d'après notre théorie, pour apporter par hydrolyse une quantité suffisante de molécules de NH_3 . Enfin, le carbonate de soude en excès ne dissout pas le carbonate de cobalt précipité, ce qui rend la formation d'un sel double problématique.

Dans le premier complexe, le cobalt se trouve dans un anion, et comme tel ne peut pas être adsorbé. Au contraire, le second peut se dissocier comme tous les complexes étudiés jusqu'ici en donnant un hydrate adsorbable :



et du carbonate d'ammoniaque.

Conclusion

Les résultats acquis au cours de cette deuxième partie sont les suivants :

1° L'adsorption de la base, libérée par hydrolyse dans les solutions salines, devient très appréciable quand la solution est à réaction alcaline à la phénolphthaléine. Le gel de silice permet de *classer* de tels sels d'après leur degré d'hydrolyse.

2° L'adsorption des bases par le gel de silice est *moléculaire* : la base adsorbée ne manifeste plus les caractères des ions OH.

3° L'ammoniaque déplace la soude dans une solution de chlorure de sodium, suivant un équilibre que détruit le gel de silice : Il y a adsorption *sélective*, très nette, de soude.

4° La formation, ou la présence, à l'avance, de chlorhydrate d'ammoniaque dans un tel système réduit considérablement la quantité de soude pouvant être adsorbée.

5° Une étude de l'influence des anions nous a conduit à admettre qu'il existait, en solution aqueuse, des sels doubles non dissociés, de la forme $XNa.XNH^4$.

6° Les expériences faites avec les chlorures alcalins nous ont conduit à penser que l'ordre de facilité de formation croissante de ces sels doubles serait celui de la série lyophile : $Li < Na < K$, ce qui concorde bien avec les faits observés pour la formation des carnallites.

7° Le déplacement facile des bases alcalino-terreuses par l'ammoniaque en présence de gel de silice, malgré un excès de chlorhydrate d'ammoniaque, montre que ces bases sont beaucoup plus adsorbables que les bases alcalines, ce que confirme l'expérience directe, possible avec la baryte.

8° Nous avons étendu les résultats relatifs à l'adsorption sélective des bases déplacées par l'ammoniaque, au cas des solutions complexes des métaux lourds ne précipitant pas par l'ammoniaque. Les résultats obtenus dans ce chapitre montrent la généralité de cette réaction de déplacement. Ils permettent en outre d'*obtenir des gels recouverts d'oxydes et qui, en raison de leur grande surface, constituent des catalyseurs intéressants.*

9° Nous avons traité dans un chapitre à part les phénomènes d'adsorption dans les solutions de complexes ammoniacaux de Cu, Cd, Zn, Ni, Ag, et nous sommes arrivés à la conclusion que l'adsorption, très importante, portait principalement sur une base complexe, moins ammoniée que le sel complexe de départ. Le mécanisme de cette adsorption repose encore sur une réaction de déplacement de cette base par l'ammoniaque, l'équilibre étant détruit par la présence du gel de silice, et la base complexe étant adsorbée *sélectivement*.

10° Enfin, nous avons montré la possibilité d'obtenir une solution ammoniacale *cobalteuse*, en opérant en présence de carbonates; et d'après les résultats d'adsorption, nous avons attribué une formule au complexe existant en solution.

TROISIEME PARTIE

Le gel de silice et les non électrolytes

L'étude des relations entre le gel de silice et les non électrolytes peut se diviser en deux chapitres. Le premier traite le problème de l'humectation immersionnelle qui se mesure par l'effet thermique mis en jeu. Le deuxième s'occupe de l'adsorption proprement dite d'un corps en solution dans un solvant organique, que l'on détermine par les procédés habituels de l'analyse chimique.

CHAPITRE PREMIER

LA CHALEUR D'HUMECTATION

On désigne sous le nom de chaleur d'humectation, ou effet Pouillet (ce phénomène très général a été, en effet, découvert par POUILLET en 1822 (*Ann. de Chim. et Phys.*, [2], 20, 141), la somme des effets calorifiques produits par immersion d'un solide pulvérulent à grande surface spécifique dans un liquide, sans qu'il n'y ait de réaction chimique.

1° THÉORIE

Diverses tentatives ont été faites pour calculer cette quantité. Seule la voie thermodynamique a été employée et toujours dans l'hypothèse tacite que la surface de la poudre se comporte comme une surface plane ⁽¹⁾.

S'il en est ainsi, la diminution d'énergie superficielle, qui a lieu dans le processus d'humectation, se transforme, d'après le prin-

(1) Nous entendons ici par surfaces « planes » des surfaces dont le rayon de courbure est grand, comparé aux dimensions moléculaires, et pour lesquelles, par conséquent, le plan tangent en un point peut être supposé contenir tous les atomes voisins de ce point.

cipe de la conservation de l'énergie, en une quantité équivalente de chaleur qui constitue la chaleur d'humectation. — La chaleur d'humectation est par suite donnée par la relation :

$$Q = a (E_s - E_{s1})$$

$$Q = a \left(S_s - T \frac{dS_s}{dT} - S_{s1} + T \frac{dS_{s1}}{dT} \right)$$

où a représente l'aire spécifique de 1 gr. de poudre par exemple (Q étant rapporté aussi à un gramme) et où les indices s et $s1$ se rapportent respectivement aux interfaces solide-air et solide-liquide (cf. page 10).

Il n'est malheureusement pas possible d'aller plus loin sans hypothèses supplémentaires, car on sait que les tensions superficielles solide-air et solide-liquide, ainsi que leurs coefficients de température, sont inconnus.

Nous allons voir dans le cas du gel de silice quelles ont été les tentatives faites pour permettre de poursuivre le calcul.

Théorie de Patrick et Grimm

Ces auteurs ⁽²⁾, considérant que le gel de silice activé contient toujours une certaine quantité d'eau, supposent que la surface spécifique du gel est simplement constituée par une surface d'eau. Comme on connaît les relations énergétiques aux interfaces eau-air et eau-liquides organiques, on peut calculer les chaleurs d'humectation, si on connaît la surface spécifique de la poudre.

PATRICK et GRIMM calculent la surface spécifique de leur gel à partir de la chaleur d'humectation par l'eau ($E_{s1} = 0$, $E_s = E_{E^20}$) et la trouvent égale à $6,9 \times 10^6$ cm² par gr. de gel. Ils en déduisent ensuite, avec une bonne approximation, les chaleurs d'humectation par C⁶H⁶, CCl⁴ et C⁶H⁵NH².

LIQUIDE	Q TROUVÉ	Q CALCULÉ
Eau.....	(19,22)	(19,22)
Benzène.....	11,13	10,74
Tétrachlorure de carbone.....	8,42	7,10
Aniline.....	17,54	16,56

Mais, suffit-il de trois cas pour en déduire une théorie générale ?

D'autre part, l'alcool, totalement miscible à l'eau ($E_{s1} = 0$) devrait donner une chaleur d'humectation égale à celle de l'eau,

(2) W.-A. PATRICK et F.-V. GRIMM : *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 2144 (1921).

alors qu'en réalité, la chaleur d'humectation mesurée est beaucoup plus grande (22,63 c./gr.). PATRICK et GRIMM expliquent ce fait en admettant que dans les capillaires, par suite de la grande concavité de la surface d'eau, il y a une tension interfaciale eau-alcool, et que son coefficient de température est positif.

Comme l'ont fait remarquer BARTELL et ALMY (3) : « Postuler un tel comportement anormal de l'eau vis-à-vis d'un liquide immédiatement après avoir utilisé les valeurs normales de sa tension interfaciale vis-à-vis d'autres liquides, est si aventuré, que l'essai d'explication des phénomènes d'humectation sur les bases d'une surface d'eau ne semble guère justifié. »

La quantité d'eau présente dans le gel, est de plus, bien trop faible pour rendre compte d'une telle surface d'eau. En effet, en prenant la valeur de LANGMUIR (4) pour la surface d'une molécule l'eau, la teneur en eau, pour la surface calculée par PATRICK et GRIMM devrait être supérieure à 20 %. Bien que les auteurs ne donnent pas la teneur en eau de leur gel, on peut considérer avec certitude que leur gel contenait moins de 10 % d'eau. La théorie de PATRICK et GRIMM est donc nettement insuffisante, et même probablement, complètement erronée.

Théorie de Bartell et Fu

Ces auteurs (5) considèrent que la surface du gel de silice activé a les mêmes propriétés énergétiques que la surface de la silice minérale, or on peut, pour la silice minérale, soit par des mesures directes d'angle de contact, soit par la méthode de BARTELL et OSTERHOF (cf. page 11) déterminer la quantité :

$$A_{s1} = S_s - S_{s1} = K \cdot S_1$$

La diminution d'énergie totale dans le processus d'humectation peut alors s'écrire :

$$\Delta E = A_{s1} - T \frac{dA_{s1}}{dT}$$

Jusqu'ici, le raisonnement, thermodynamiquement, est correct, mais comme les coefficients de température de la tension d'adhésion ne sont pas encore expérimentalement connus, BARTELL et

(3) F.-E. BARTELL et E.-G. ALMY : *J. Phys. Chem.*, **36**, 475 (1932).

(4) I. LANGMUIR : *Am. Chem. Soc.*, **38**, 2283 (1916).

(5) F.-E. BARTELL et Y. FU : *Colloid Annual*, **7**, 135 (1930).

Fu supposent que la constante d'adhésion K est indépendante de la température, de sorte que :

$$\frac{dA_{s1}}{dT} = K \cdot \frac{dS_1}{dT}$$

et :

$$\Delta E = K \cdot S_1 - K \cdot T \frac{dS_1}{dT} = K \cdot E_1$$

et par suite :

$$Q = a \cdot K \cdot E_1$$

A partir des chaleurs d'humectation expérimentalement mesurées, avec C^6H^6 , $CHCl^3$, $C^6H^5NO^2$, et CCl^4 , comme liquides humectants, ils trouvent, avec un bon accord, une aire spécifique $a = 4,5 \times 10^6$ cm² par gr. de gel.

BARTELL et ALMY ⁽⁶⁾ notent cependant que l'hypothèse de K constant avec la température, introduit un terme d'une incertitude considérable, qu'ils pensent diminuer en utilisant des valeurs relatives (Q par exemple pour le benzène étant pris égal à 1). L'accord entre les valeurs observées et calculées est néanmoins assez grossier.

STENZEL ⁽⁷⁾ fait remarquer que si la constance de K ne peut être vérifiée directement pour les interfaces solide-liquide, dans le cas des interfaces eau-liquides organiques, l'expérience montre que K varie avec la température, de sorte « qu'il est aventuré de supposer qu'il est constant pour les premières ».

Remarquons enfin que toutes les tentatives de résolution quantitative du problème supposent essentiellement que la surface de la poudre se comporte comme une surface plane, et ne tiennent pas compte d'effets capillaires pouvant avoir leur répercussion sur la chaleur d'humectation.

2° RÉSULTATS PERSONNELS

Nous avons mesuré la chaleur d'humectation d'un gel de silice par 16 liquides différents.

Le gel était préparé par la méthode PATRICK, séché à 180° dans un courant d'air et contenait environ 5,5 % d'eau.

(6) F.-E. BARTELL et E.-G. ALMY : *J. Phys. Chem.*, **36**, 985 (1932).

(7) R.-W. STENZEL : *Am. Chem. Soc.*, **54**, 870 (1932).

Le calorimètre était basé sur le même principe que celui de PATRICK et GRIMM et ressemblait beaucoup à celui de BARTELL et FU ⁽⁸⁾. Il se composait d'un vase Dewar muni d'un couvercle percé de trois trous permettant le passage du thermomètre (gradué au 1/50 de degré), de l'agitateur et d'une ampoule contenant le gel. Une circulation d'eau autour du calorimètre assurait une température initiale approximativement constante (fig. 7).

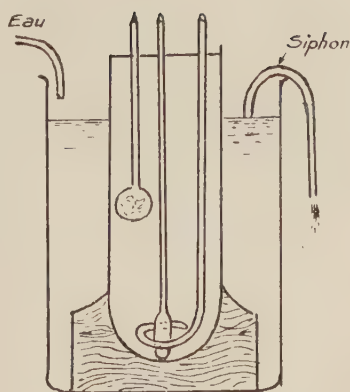


Fig. 7

La masse en eau était déterminée par chauffage de 25 cc. d'eau à l'aide d'un fil fin de nichrome (Résistance 25,5 ohms) enroulé autour de la boucle de l'agitateur, parcouru par le courant d'un accumulateur. Les résultats obtenus ont été les suivants :

I AMP.	t SEC.	Δt°	MASSE EN EAU
0,773	60	0,68	7,26
0,773	120	1,33	7,30
0,773	120	1,34	7,21
0,773	150	1,70	7,26
0,7665	150	1,64	7,32
Moyenne.....			7,27

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I.

TABLEAU I. — Chaleur d'humectation du gel de silice par divers liquides

Liquide	$\mu \times 10^{-18}$	C. D.	Q (c./gr.)
Sulfure de C.....	0	2,62	7,66
Tétrachlorure de C.....	0	2,25	10,55
Chloroforme		5,1	15,10
Bromobenzène.....	1,53	5,2	16,17
Toluène.....	0,39	2,37	16,08
Benzène.....	0,08	2,29	12,78
Nitrobenzène.....	3,97	36	18,85
Eau.....	1,84	81	21,73
Acétone.....	2,74	21	23,01
Benzonitrile.....	3,84	26	24,44
Acétophone.....	2,97	18	24,99
Alcool éthylique.....	1,81	27	25,50
Alcool méthylique.....	1,66	35	26,21
Acétate d'éthyle.....	1,82	6,1	26,41
Aniline a).....	1,51	7,3	(26,70)
b).....			(26,77)
c).....			(26,74)
Acide acétique.....		9,7	27,46

(8) F.-E. BARTELL et Y. FU : *J. Phys. Chem.*, **33**, 1758 (1929).

Tous nos liquides ont été soigneusement distillés. Chaque fois qu'il était possible, ils étaient desséchés sur P_2O_5 . L'aniline avait été séchée sur sulfate de soude et distillée sur une grosse fraction (250 cc.) on éliminait 150 cc. de têtes, et prenait un peu plus de 25 cc. de corps.

Le gel utilisé avait passé au tamis 140, car KRCZIL ⁽⁹⁾ a montré que ce n'est qu'avec des grains de dimensions inférieures à 0,2 m/m. que l'on obtient la chaleur d'humectation vraie.

Nous avons déterminé la chaleur d'humectation de l'aniline sur trois échantillons de provenance et d'âge différents, car nous avons trouvé avec ce liquide une chaleur d'humectation bien supérieure à celle de l'eau, alors que PATRICK et GRIMM indiquent une chaleur d'humectation un peu inférieure à celle de l'eau. — D'autre part, ces auteurs indiquent que la température maximum, dans le cas de l'aniline, n'était atteinte qu'au bout de deux heures. Dans nos expériences, ce temps n'a jamais dépassé deux à trois minutes. Il est probable que le gel de PATRICK et GRIMM n'était pas dans une condition de division suffisante pour être humecté rapidement et complètement par l'aniline.

Ces résultats montrent que la plupart des liquides présentant un groupe, que l'on convient d'appeler polaire, donnent une chaleur d'humectation supérieure à celle de l'eau. Il faudrait donc admettre, pour que la théorie de PATRICK et GRIMM s'applique, que tous ces liquides possèdent une énergie interfaciale totale négative vis-à-vis de l'eau. Ces énergies interfaciales totales ont été déterminées, pour les liquides qui nous occupent, que dans le cas de l'aniline, et dans ce cas, cette énergie est positive.

TARASSOFF ⁽¹⁰⁾ a montré, théoriquement, et confirmé à l'aide des résultats de GURWITSCH sur la floridine, que la chaleur d'humectation doit croître avec la constante diélectrique du liquide humectant pour une poudre hydrophile donnée. Nos résultats montrent qu'avec une substance hydrophile comme le gel de silice, présentant une multitude de micropores, son raisonnement ne s'applique plus, que l'on exprime la polarité par le moment électrique (tableau I, colonne 2), ou par la constante diélectrique (colonne 3).

(9) F. KRCZIL : *Kolloid Z.*, 49, 44 (1932).

(10) W. TARASSOFF : *Physik. Z.*, 25, 369 (1924).

3° COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS PAR DIFFÉRENTS AUTEURS ET DISCUSSION

BARTELL et ALMY (6) considèrent que, si les valeurs absolues des chaleurs d'humectation de divers gels de silice par différents liquides peuvent varier, les valeurs relatives (en prenant égale à 1

TABLEAU II. — Chaleurs d'humectation relatives (celle de l'eau étant prise comme unité) pour différents gels de la littérature

Liquide	a	b	c	d		e		f	g	h
				1	2	1	2			
CH ³ CO ² H.....	1,26	»	»	»	»	»	»	»	0,88	»
C ⁰ H ⁵ NH ²	1,24	»	»	»	»	»	»	0,91	»	»
CH ³ CO ² C ² H ⁵ ...	1,22	»	»	»	»	»	»	»	»	»
CH ³ OH.....	1,21	»	»	0,92	1,10	»	»	»	1,00	»
C ² H ⁵ OH.....	1,17	»	»	0,88	1,13	1,04	1,11	1,18	0,96	»
CH ³ COC ⁰ H ²	1,15	»	»	»	»	»	»	»	»	»
C ⁰ H ⁵ CN.....	1,12	»	»	»	»	»	»	»	»	»
CH ³ COCH ³	1,06	1,08	»	»	»	»	»	»	0,88	»
C ⁴ H ⁹ SH.....	»	»	1,02	»	»	»	»	»	»	»
H ² O.....	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
C ⁰ H ⁵ NO ²	0,87	0,80	»	»	»	»	»	»	»	»
C ⁰ H ⁹	0,74	0,66	»	0,45	0,54	0,80	0,88	0,58	0,53	0,41
C ⁰ H ⁶ CH ³	0,74	»	»	0,44	0,54	»	»	»	»	0,45
C ⁰ H ⁵ Br.....	0,69	»	»	»	»	»	»	»	»	0,50
										0,59
C ⁰ H ⁵ Cl.....	»	0,62	»	»	»	»	»	»	»	»
C ⁰ H ⁵ C ² H ⁵	»	0,56	»	»	»	»	»	»	»	»
CHCl ³	0,59	0,54	»	0,42	0,52	0,91	»	»	0,52	»
CCl ⁴	0,49	0,45	»	0,32	0,35	0,44	»	0,44	0,53	i
CS ²	0,35	»	»	»	»	»	»	»	0,24	»
C ⁰ H ¹⁴	»	0,35	0,31	0,25	0,31	»	»	»	»	0,49
C ¹⁰ H ²²	»	»	0,31	»	0,30	»	»	»	»	»
C ⁰ H ¹²	»	»	0,26	0,25	»	»	»	»	»	»

a) Résultats personnels.

b) BARTELL et ALMY (6).

c) STENZEL (7).

d) GRIMM, RAUDENBUSCH et WOLFF (11). — 1) Pores larges; 2) Pores étroits. Ces dénominations sont basées sur des différences de densité apparente.

e) BARTELL et FU (5). — 1) Silice sèche (déshydratée par séchage rapide au chalumeau); 2) Silice hydratée.

f) PATRICK et GRIMM (2).

g) GAUDECHON (12). — Déterminations faites sur de la silice « dite amorphe ».

h) BERL et BURKHARDT (13). — Les 4 nombres accolés donnent la chaleur d'humectation relative du benzène pour 4 gels différents.

i) REHBINDER et KRAJUSCHKINA (14).

(11) H.-G. GRIMM, W. RAUDENBUSCH et H. WOLFF : *Z. angew. Chem.*, **41**, 104 (1928).

(12) H. GAUDECHON : *C. R.*, **157**, 209 (1913).

(13) E. BERL et H. BURKHARDT : *Z. anorg. allg. Chem.*, **171**, 102 (1928).

(14) P. RÉHBINDER et L. KRAJUSCHKINA : *Z. Phys. Chem.* (A), **142**, 282 (1929)

la chaleur d'humectation pour un certain liquide de référence) doivent être indépendantes de la nature du gel. En d'autres termes, la chaleur d'humectation ne dépend que de la surface de l'échantillon de gel utilisé et pas de sa structure. Ils ont, en effet, réussi à montrer que, pour un certain nombre de gels, les valeurs relatives étaient constantes à quelques % près.

Le tableau II contient un résumé d'un certain nombre de résultats de la littérature exprimés en valeurs relatives par rapport à l'eau, et montre comment se vérifie l'hypothèse de BARTELL et ALMY.

GRIMM, RAUDENBUSCH et WOLFF ⁽¹¹⁾ semblent avoir été les premiers à indiquer l'influence d'impuretés polaires (en particulier l'eau) dans les liquides humectants. Leurs résultats ont été confirmés par HARKINS et DAHLSTROM ⁽¹⁵⁾, STENZEL ⁽⁷⁾ et BARTELL et ALMY ⁽⁶⁾. Il semble donc qu'on doive avoir particulièrement confiance dans les résultats de ces divers auteurs.

Un examen du tableau II montre que si le classement des liquides d'après la chaleur d'humectation est, en général, le même pour les divers auteurs, les valeurs relatives diffèrent cependant grandement.

Les résultats de GRIMM, RAUDENBUSCH et WOLFF sont particulièrement intéressants : Les valeurs relatives sont toujours notablement plus élevées dans le cas d'un gel à pores étroits que dans celui d'un gel à pores larges; et, même dans ce dernier cas, la chaleur d'humectation par les alcools méthylique et éthylique est inférieure à celle de l'eau. Les valeurs de GAUDECHON, déterminées sur une silice dite amorphe, ayant probablement été calcinée et ne présentant plus de petits capillaires, indiquent toutes des chaleurs d'humectation plus faibles que celles de l'eau. — Les recherches de BARTELL et FU sur une silice « sèche », c'est-à-dire déshydratée rapidement par chauffage au chalumeau, donnent aussi des valeurs relatives inférieures à celles obtenues avec un gel hydraté. Il est probable que le traitement thermique, même rapide, a détruit, dans le cas de la silice « sèche », une certaine quantité des plus petits capillaires (cf., première partie, la théorie du gel de silice).

Tous ces faits convergent dans le même sens, et indiquent que la propriété d'un certain nombre de liquides de présenter une chaleur d'humectation supérieure à celle de l'eau semble liée à la

(15) W.-D HARKINS et R. DAHLSTROM: *Ind. Eng. Chem.*, **22**, 897 (1930).

présence de très fins capillaires dans le gel de silice. On voit donc que la théorie de BARTELL et ALMY qui nie l'existence d'effets capillaires, naturellement variables suivant le gel, est absolument insuffisante.

Existence d'une chaleur de compression dans la chaleur d'humectation

L'effet POUILLET a été considéré initialement comme dû uniquement à une compression. Sans être aussi absolu, on peut néanmoins penser que les phénomènes de compression jouent un rôle.

BARTELL et OSTERHOF ⁽¹⁶⁾ ont fait remarquer que, si, comme on a lieu de le supposer, la pression interne est une fonction de la tension superficielle, la pression d'adsorption P_a est donnée en fonction de la pression interne P_i par la relation :

$$P_a = \frac{W_a}{W_c} P_i$$

où W_a représente l'énergie adhésiionnelle du liquide à l'adsorbant (cf. page 10) et W_c , l'énergie cohésionnelle du liquide, qui est égale numériquement au double de la tension superficielle (c'est la quantité d'énergie nécessaire pour séparer suivant un plan perpendiculaire à l'axe, une barre imaginaire de liquide de section unité).

Le tableau III donne l'excès de la pression d'adsorption sur la pression interne, exprimé en % de la pression interne.

TABLEAU III. — Pression d'adsorption de quelques liquides à la surface de la silice

Liquide	W_a	W_c	$\frac{P_a - P_i}{P_i} \times 100$
Eau.....	148,01	144,18	+ 2,65 %
Sulfure de C.....	71,24	61,56	+ 15,7
Nitrobenzène.....	100,23	85,96	+ 16,6
Tétrachlorure de C.....	62,02	52,70	+ 17,6
Hexane.....	48,63	37,46	+ 29,8
Benzène.....	73,63	56,40	+ 30,7
Toluène.....	74,40	55,72	+ 33,5
Carbonate d'éthyle.....	94,45	51,42	+ 83,6

Le travail d'adhésion W_a a été calculé à partir des tensions d'adhésion de BARTELL et MERRILL ⁽¹⁷⁾ au moyen de l'équation 4 de la page 10.

(16) F.-E. BARTHELL et H.-J. OSTERHOF : *Colloid Symp. Mon.*, **5**, 113 (1927).

(17) F.-E. BARTHELL et MERRILL : *J. Phys. Chem.*, **36**, 1178 (1932).

Les tensions superficielles ont été prises dans les mémoires de HARKINS et ses collaborateurs ⁽¹⁸⁾.

On peut voir que les pressions d'adsorption sur une surface *tacitement supposée plane*, de gel de silice, n'excèdent jamais beaucoup les pressions internes (sauf dans le cas de l'eau où elles sont égales), et qu'on est loin des pressions énormes suggérées par un certain nombre d'auteurs (voir la bibliographie à ce sujet donnée par BARTELL et OSTERHÖF). Il doit, néanmoins, s'ensuivre une chaleur de compression, la pression de compression étant $P_a - P_i$.

L'existence d'une telle chaleur de compression comme facteur de la chaleur d'humectation, si elle ne peut être niée, ne permet pas cependant d'expliquer les différences dans les chaleurs relatives observées, correspondant à des gels différents, *du moins tant que l'on suppose que le gel se comporte comme s'il avait une surface plane*.

Si on admet avec POLANYI ⁽¹⁹⁾ que les forces d'adsorption agissent sur des distances qui sont grandes comparées aux diamètres moléculaires, et sont fonction de la distance de la molécule adsorbée à l'adsorbant, au voisinage de la surface active, et en des points privilégiés au fond de très petits capillaires, une même molécule d'adsorbate peut être soumise à l'action d'un plus grand nombre de molécules d'adsorbant que sur une surface plane. Il en résulte une compression supérieure à celle existant sur une surface plane, et variable avec le degré de porosité de l'adsorbant utilisé.

Les pressions d'adsorption moyennes, pour un échantillon de gel donné, et divers liquides, doivent se classer comme dans le tableau III, mais elles doivent être d'autant plus accrues, par rapport aux pressions d'adsorption existant sur une surface plane, que l'excès de la pression adhésiionnelle sur la pression cohésionnelle est plus grand. On voit ainsi que, quel que soit l'adsorbant utilisé, la chaleur d'humectation par l'eau ne doit pas différer beaucoup de celle que l'on obtiendrait si la surface de l'adsorbant ne présentait pas d'effets capillaires. Par conséquent, l'accroissement du nombre des capillaires, pour une surface donnée, doit tendre à *accroître la chaleur d'humectation de tous les liquides*

(18) W.-D. HARKINS, E.-C.-H. DAVIES et G.-L. CLARK : *Am. Chem. Soc.*, **39**, 541 (1917). — W.-D. HARKINS, G.-L. CLARK et L.-E. ROBERTS : *Am. Chem. Soc.*, **42**, 700 (1920).

(19) M. POLANYI : *Ber. Deutsch Physik. Ges.*, **12**, 1012 (1924). — *Verh. Deutsch. Physik.*, **18**, 55 (1916). — *Z. Elektr.*, **26**, 370 (1920).

autres que l'eau, et par suite de toutes les valeurs relatives, celle de l'eau étant prise comme unité. C'est bien ce que montrent les résultats du tableau II.

EWING et SPURWAY ⁽²⁰⁾ ont déterminé directement la densité de l'eau adsorbée par le gel de silice, et ils ont trouvé, en utilisant la relation de Bridgman, donnant les compressibilités en fonction des densités, que la pression de l'eau adsorbée n'est que de 750 atm., c'est-à-dire une pression relativement faible (environ 10 % de la pression interne), ce qui confirme parfaitement nos hypothèses.

Notre théorie paraît cependant en désaccord avec les faits suivants : BACHMANN ⁽²¹⁾ a montré, et ceci a été confirmé par JONES et OUTRIDGE ⁽²²⁾, que les volumes de différents liquides pris, soit en phase liquide, soit en phase vapeur saturée, par un poids déterminé de gel de silice, étaient identiques, quelles que soient les densités et les compressibilités des liquides utilisés. Ceci semble donc démontrer qu'il n'y a pas de compression appréciable dans l'espace d'adsorption.

Nous allons montrer que le désaccord est plus apparent que réel. En effet, considérons un gel ayant un volume interne de 0,500 cc. et supposons qu'il est humecté par un liquide A, de telle sorte qu'il y ait 10 % du volume d'adsorption soumis à une pression d'adsorption moyenne de 10.000 atmosphères. Supposons, de plus, que la compressibilité de ce liquide est telle que, sous l'effet de cette pression, le volume du liquide soit moitié de ce qu'il était initialement. Le volume interne trouvé sera 0,525 cc au lieu de 0,500 cc, c'est à peu près l'ordre de précision des expériences réalisées par les auteurs.

Voyons maintenant quel serait l'effet thermique produit. Nous prendrons comme chaleur de compression 0,01 cal. gr. par atmosphère et par cc. de liquide initial. C'est une valeur très voisine de celles qu'ont calculée LAMB et COOLIDGE ⁽²³⁾ pour un certain nombre de liquides qui ont été précisément utilisés comme agents humectants. La compression dégagera une quantité de chaleur de :

$$10.000 \times 0,01 \times 0,05 = 5 \text{ cal.}$$

quantité tout à fait suffisante pour expliquer les écarts observés, puisque l'écart maximum observé, entre l'acide acétique et l'eau, n'est que 5,73 cal.

(20) D.-T. EWING et C.-H. SPURWAY : *Am. Chem. Soc.*, **52**, 4635 (1930).

(21) W. BACHMANN : *Z. anorg. Chem.*, **79**, 202 (1912).

(22) D.-C. JONES et L. OUTRIDGE : *J. Chem. Soc.*, 1574 (1930).

(23) A.-B. LAMB et A.-S. COOLIDGE : *Am. Chem. Soc.*, **42**, 1146 (1920).

Conclusions

La théorie d'une compression des liquides adsorbés s'effectuant dans les capillaires d'une extrême finesse semble rendre compte d'une manière aussi parfaite que possible de toutes les particularités présentées par les chaleurs d'humectation. La chaleur de compression ne figure d'ailleurs que comme terme additif. L'effet principal est dû au remplacement d'une interface adsorbant-air par une interface à énergie totale beaucoup plus faible adsorbant-liquide.

Toute théorie thermodynamique du phénomène supposant que la surface adsorbante se comporte comme une surface plane, même en utilisant les chaleurs d'humectation relatives, est certainement incomplète parce qu'elle néglige les facteurs géométriques de la surface.

CHAPITRE II

L'ADSORPTION DANS LES SOLVANTS ORGANIQUES INFLUENCE DU SOLVANT

Nous avons déjà noté, à propos de l'adsorption des électrolytes, l'opposition marquée qu'il existe entre les propriétés adsorbantes du gel de silice et celles du charbon actif. On sait que le charbon actif présente ses propriétés adsorbantes maximum dans le solvant eau. Le gel de silice, lui, adsorbe en solution aqueuse, et d'une manière appréciable, uniquement les bases; on est donc en droit de s'attendre à ce que le gel de silice présente des propriétés adsorbantes marquées dans tous les solvants qui sont des milieux adsorbants très médiocres pour le charbon actif.

Bibliographie de la question

PATRICK et JONES ⁽²⁴⁾ ont étudié le gel de silice comme adsorbant dans les systèmes homogènes liquides non aqueux, et ont montré que la tension superficielle du solvant n'avait aucune influence sur l'adsorbabilité de la substance dissoute. Ils considèrent que l'adsorption est uniquement capillaire et est produite par une diminution de solubilité du liquide qui humecte de préférence le gel. La diminution de solubilité est due à la surface fortement concave présentée par le liquide, meilleur humectant, qui s'est séparé au fond des capillaires.

Conduits par cette idée, PATRICK et EBERMANN ⁽²⁵⁾ ont essayé d'appliquer l'équation de PATRICK et Mc GAVACK ⁽²⁶⁾ pour l'adsorption des vapeurs :

$$V = K \left[\frac{PS}{P_0} \right]^{1/11}$$

(24) W.-A. PATRICK et D.-G. JONES : *J. Phys. Chem.*, **29**, I (1925).

(25) W.-A. PATRICK et N.-F. EBERMAN : *J. Phys. Chem.*, **29**, 220 (1925).

(26) J. Mc GAVACK et W.-A. PATRICK : *Am. Chem. Soc.*, **42**, 946 (1920).

ou V est le volume de vapeur condensée dans les capillaires, P/P_0 la pression relative à l'équilibre, S la tension superficielle de la vapeur condensée à la température de l'expérience et K et I/n des constantes, en la mettant sous la forme :

$$V = K \left[\frac{\Gamma S}{\Gamma_0} \right]^{1/n}$$

ou Γ représente la concentration d'équilibre, et Γ_0 qui devrait — pour que l'analogie soit complète avec l'équation de PATRICK et Mc GAVACK — représenter la solubilité maxima à la température de l'expérience, est en réalité une quantité plus petite, et, par suite, peut avoir une valeur limitée, quand la miscibilité est totale.

PATRICK et EBERMAN ont vérifié leur équation dans le cas du système eau-alcool butylique. Les courbes tracées à toutes températures avec le même échantillon de gel devraient coïncider. En fait, elles ne coïncident pas, et PATRICK et EBERMAN considèrent que ceci est dû à ce que la tension interfaciale dépend de la courbure des surfaces dans les capillaires.

BARTELL et FU ⁽²⁷⁾ considèrent que la généralisation de PATRICK et JONES, « que toujours une adsorption plus grande est une conséquence d'une solubilité plus petite de la substance adsorbée dans le solvant », n'est correcte que si les solvants ont une tension d'adhésion, vis-à-vis du solide, voisine. Si, d'autre part, les solubilités d'un adsorbate déterminé dans différents solvants sont voisines, l'adsorption sera d'autant plus grande que la tension d'adhésion du solvant vis-à-vis du solide sera plus petite.

JONES ⁽²⁸⁾ a essayé d'analyser le processus d'adsorption. Il part de l'isotherme d'adsorption de la vapeur d'eau par le gel de silice, et considère que pour une pression relative $P/P_0 = 0,2$, l'adsorption d'origine capillaire doit devenir négligeable, or, à cette concentration, l'adsorption est d'environ 66 % de ce qu'elle est pour une pression relative de 0,9; autrement dit, l'adsorption capillaire ne doit pas dépasser 40 % du total. Il ne distingue pas l'adsorption capillaire au sens de la théorie de ZSIMONDY, de l'adsorption en couches épaisses de POLANYI.

CHANEY, RAY et SAINT-JOHN ⁽²⁹⁾ ont exprimé clairement le défaut des théories uniquement physiques de l'adsorption :

(27) F.-E. BARTELL et Y. FU : *J. Phys. Chem.*, **33**, 677 (1929).

(28) D.-C. JONES : *J. Phys. Chem.*, **29**, 326 (1925).

(29) N.-K. CHANEY, A.-B. RAY et A.-St JOHN : *Ind. Eng. Chem.*, **15**, 1244 (1923).

« ...Une théorie de l'adsorption qui néglige la nature chimique de l'adsorbant et des substances adsorbées est incomplète au point de vue théorique et inadéquate au point de vue pratique. En fait, même une théorie capillaire de l'adsorption doit reconnaître l'influence prédominante de facteurs spécifiques chimiques, étant donné que les phénomènes capillaires peuvent présenter certains effets tout à fait opposés selon que les capillaires sont humectés ou non par le liquide. De telles différences dans l'action humectante montrent la présence de forces spécifiques chimiques ou polaires et ne peuvent s'expliquer par une conception mathématique aussi simple que celle des diamètres capillaires relatifs. Ce qui vient d'être dit n'est pas pour amoindrir la signification du rôle joué par la structure capillaire dans la dispersion des adsorbants solides, ni pour dénier la valeur d'études statistiques des capillaires et du volume des pores dans le cas d'un adsorbant donné, mais pour éviter une classification trompeuse simple de tous les adsorbants et des phénomènes d'adsorption, basée sur la structure mécanique. »

L'adsorption d'un certain nombre de mélanges liquides binaires sur toute l'étendue des concentrations a été étudiée par divers expérimentateurs : PATRICK et JONES ⁽²⁴⁾, JONES et OUTRIDGE ⁽²²⁾, BARTÉLL, SCHEFFLER et SLOAN ⁽³⁰⁾ ; BARTELL et SCHEFFLER ⁽³¹⁾ ; RAO ⁽³²⁾. — Les courbes d'adsorption apparente passent, évidemment, toujours par un maximum, mais elles présentent en outre souvent un minimum, montrant que suivant le domaine de concentration où l'on se trouve, il y a adsorption sélective soit du soluté, soit du solvant.

En ce qui concerne les séries homologues, les résultats de HOLMES et Mc KELVEY ⁽³³⁾ sur l'adsorption des solutions d'acides gras dans le toluène, de BARTELL et SCHEFFLER ⁽³¹⁾ pour les solutions d'alcools dans le benzène, indiquent que l'adsorption décroît quand le poids moléculaire croît. Il y a peut-être deux raisons à ce comportement : d'une part, l'attraction exercée par le solvant croît quand la longueur de la chaîne hydrocarbonée croît, et, d'autre part, les molécules d'adsorbate atteignent peut-être, quand on monte dans la série, des dimensions qui leur interdisent l'accès de certains espaces capillaires.

(30) F.-E. BARTELL, G.-H. SCHEFFLER et C.-K. SLOAN : *Am. Chem. Soc.*, **53**, 2501 (1931).

(31) F.-E. BARTELL et G. SCHEFFLER : *Am. Chem. Soc.*, **53**, 2507 (1931).

(32) B.-S. RAO : *J. Phys. Chem.*, **36**, 616 (1932).

(33) H.-N. HOLMES et J.-B. Mc KELVEY : *J. Phys. Chem.*, **32**, 1522 (1928).

LE ROLE DU SOLVANT

Pour essayer d'élucider le problème de l'influence du solvant, nous avons déterminé les isothermes d'adsorption de l'acide acétique dans dix solvants différents.

Nous avons choisi l'acide acétique parce qu'il est complètement miscible à la plupart des solvants organiques et que, d'autre part, il est facile à analyser. Enfin, des essais préliminaires nous avaient montré qu'il possédait une haute adsorbabilité dans la plupart des solvants.

Nous avons utilisé les solvants suivants :

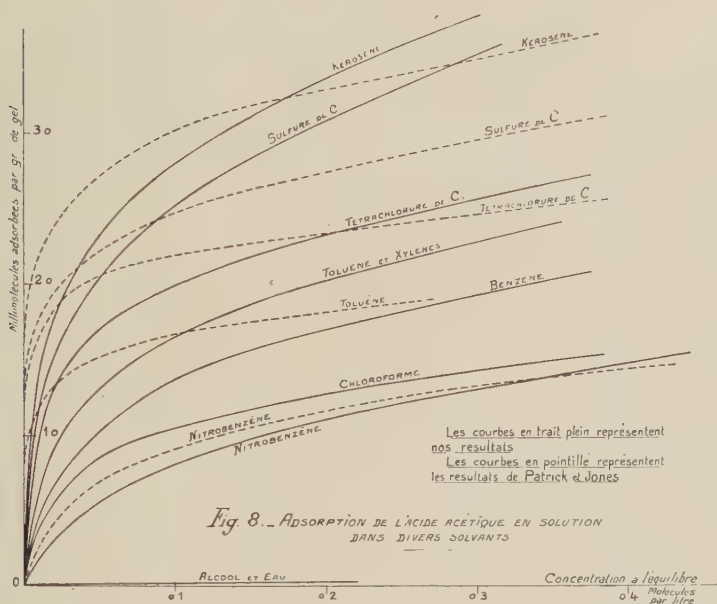
- 1° un kérosène (pétrole à haut point d'ébullition $200^{\circ} < E < 300^{\circ}$);
- 2° le sulfure de carbone;
- 3° le tétrachlorure de carbone;
- 4° le benzène;
- 5° le toluène;
- 6° un mélange technique de xylènes;
- 7° le chloroforme;
- 8° le nitrobenzène;
- 9° l'alcool absolu;
- 10° l'eau.

Pour la détermination des isothermes, nous avons utilisé la méthode du tube gradué, déjà décrite (cf. p. 36), qui, bien que ne donnant que l'adsorption apparente, a l'avantage de permettre d'opérer toujours sur le même échantillon de gel.

Le gel utilisé provenait d'un stock considérable préparé par la méthode PATRICK, pulvérisé de manière à ce que tout passe au tamis 140. La teneur en eau du gel était d'environ 11 %, teneur qu'il atteint rapidement quand, sorti du four à 5,5 % d'eau, il est placé dans l'air. Au-delà de cette teneur il ne prend plus l'humidité de l'air que très lentement. Nous avons préféré utiliser un gel ayant une aussi forte teneur en eau, à un gel beaucoup plus pauvre, ayant un pouvoir adsorbant meilleur, pour pouvoir conserver un échantillon qui reste facilement identique à lui-même.

Nous donnerons les résultats numériques plus loin, en connexion avec la recherche des équations utilisables, la représentation gra-

phique de la fig. 8 permettant très bien la discussion. Nous avons tracé aussi sur ce graphique les courbes obtenues par PATRICK et JONES (en pointillé). On remarquera que le classement des solvants est le même que celui que nous avons trouvé, et que, dans tous les cas, la courbe correspondante de PATRICK et JONES coupe la nôtre. Ceci indique que leur gel, tout en ayant un pouvoir



adsorbant plus grand aux basses concentrations, adsorbe moins que le nôtre aux hautes concentrations d'équilibre. Il est probable que le gel de PATRICK et JONES possédait une surface interne plus petite, et des capillaires beaucoup plus étroits que notre gel.

Théorie de l'adsorption secondaire

Nous pouvons appeler les phénomènes d'adsorption qui nous occupent en ce moment d'ordre secondaire pour les distinguer des phénomènes d'adsorption où les forces de valence primaire sont très probablement en jeu, comme dans le cas des alcalis en solution aqueuse, adsorbés par le gel de silice.

Considérons une surface d'adsorbant de 1 cm^2 , et supposons, en première approximation (dans la chaleur d'humectation, le phénomène principal est donné par le remplacement de l'inter-

face adsorbant-air par une interface adsorbant-liquide), qu'elle se comporte comme une surface plane. Evaluons le travail qu'il faut effectuer pour séparer cette surface unité d'un liquide en contact avec elle. C'est le travail qu'il faut effectuer contre les forces d'adsorption pour enlever le film de liquide qui recouvre la surface, il est donc égal à l'énergie d'adhésion (cf. page 14) :

$$\mathcal{E} = W_a = S_s + S_l - S_{sl}$$

Ce travail peut être déduit, pour certaines interfaces de la tension d'adhésion mesurée par la méthode de BARTELL et OSTERHOF, ou calculée à partir de mesures directes des angles de raccordement. Ce travail d'adsorption, pour 8 liquides organiques humectant la silice figure dans la table III, page 78. Malheureusement, il ne peut être déterminé que pour un nombre relativement restreint de cas.

HARKINS et DAHLSTROM ⁽¹⁵⁾ ont montré que les énergies d'immersion de poudres polaires telles que TiO_2 , SnO_2 , ZnO dans les liquides organiques se classaient dans le même ordre que les énergies d'immersion de l'eau dans les mêmes liquides organiques. On peut donc penser que les énergies d'adhésion des liquides organiques, à SiO_2 , se classent dans le même ordre que les énergies d'adhésion de ces mêmes liquides organiques à l'eau. Le tableau IV donne une comparaison des énergies d'adhésion de quelques liquides organiques W_a vis à vis de l'eau (en utilisant les résultats obtenus dans le laboratoire HARKINS ⁽¹⁸⁾, et de la silice (en utilisant les mesures d'angles de raccordement de BARTELL et MERRILL ⁽¹⁷⁾).

TABLEAU IV. — Energie d'adhésion de quelques liquides organiques vis-à-vis de l'eau et de la silice (ergs/cm²)

Liquide	$W_a (\text{H}_2\text{O})$	$W_a (\text{SiO}_2)$	$W_a (\text{SiO}_2) - W_a (\text{H}_2\text{O})$
Eau.....	145,6	148,01	+ 2,41
Nitrobenzène.....	90,52	100,23	+ 9,71
Carbonate d'éthyle.....	86,25	94,45	+ 8,20
Toluène.....	66,63	74,40	+ 7,77
Benzène.....	66,63	73,63	+ 7,00
Sulfure de C.....	55,82	71,24	+ 15,42
Tétrachlorure de C.....	54,45	62,02	+ 7,27
Hexane.....	39,98	48,63	+ 8,65
Ecart moyen.....			+ 8,34

On peut voir que le classement est absolument le même dans les deux cas, et même que l'énergie d'adhésion vis à vis de la silice est supérieure d'une quantité approximativement constante,

8 ergs/cm² à l'énergie d'adhésion vis à vis de l'eau. Nous sommes par ce fait, justifiés d'utiliser, comme repère, le classement des liquides vis à vis de l'eau, qui est beaucoup plus étendu.

Le tableau V contient tout une série de liquides organiques classés par valeur décroissante de leur énergie d'expansion $\Sigma = W_a - W_c$ ⁽³⁴⁾, pris dans le travail de HARKINS et FELDMANN ⁽³⁵⁾, vis

TABLEAU V. — L'énergie d'expansion et d'adhésion d'un certain nombre de liquides organiques vis-à-vis de l'eau
(HARKINS et FELDMANN ^[35])

Liquide	$\Sigma = W_a - W_c$	W_a
Eau.....	»	145,6
Alcool éthylique	50,4	95,2
Alcool méthylique.....	50,1	95,5
Alcool propylique.....	49,1	96,5
Acide butyrique.....	45,66	99,8
Ether éthylique.....	45,20	79,7
Acide acétique.....	45,20	100,4
Acétonitrile.....	44,4	101,0
Acétone.....	42,37	90,67
Acide formique.....	35,5	110,1
Carbonate d'éthyle.....	33,63	86,25
Nitrométhane.....	26,32	99,96
Mercaptan.....	24,86	68,50
Acide oléique.....	24,62	89,62
Aniline.....	24,45	109,61
Benzaldéhyde.....	17,25	97,33
Chloroforme.....	13,04	67,30
Benzène.....	8,94	66,63
<i>o</i> -xylène.....	6,85	66,63
Toluène.....	6,84	66,63
<i>p</i> -xylène.....	6,70	62,61
<i>m</i> -xylène.....	6,19	63,63
Nitrobenzène.....	3,76	90,52
Hexane.....	3,41	39,98
Chlorobenzène.....	2,31	68,47
Tétrachlorure de C.....	1,06	54,45
Bromobenzène.....	— 3,29	69,23
Sulfure de C.....	— 6,94	55,82
Iodobenzène.....	— 8,74	70,66
Bromoforme.....	— 9,58	73,48
Iodure de méthylène.....	— 26,46	75,06

à vis de l'eau. Dans cette table figurent également les énergies d'adhésions de ces liquides organiques pour l'eau.

(34) HARKINS et FELDMANN ont montré que l'énergie d'expansion Σ pouvait être tout à fait adéquatement appelée coefficient d'expansion. En effet, à l'exception du tétrachlorure de C, tous les liquides pour lesquels Σ est positif s'étendent sur l'eau. Si la valeur de Σ dépasse 10, la couche semble être monomoléculaire. Au contraire, tous les liquides pour lesquels Σ est négatif restent sous forme de lentilles sur l'eau.

(35) W.-D. HARKINS et A. FELDMANN : *Am. Chem. Soc.*, 44, 2665 (1922).

Pour le kérosène, nous avons déterminé sa tension superficielle, et sa tension interfaciale vis à vis de l'eau en utilisant un tensi-mètre genre Du Nouy, et les avons trouvées respectivement égales à 26,11 et 49,52 dynes/cm. On en déduit :

$$W_a = 72,8 + 26,11 - 49,52 = 49,39$$

$$W_a - W_c = 49,39 - 2 \times 26,11 = - 2,83$$

Les tensions superficielle et interfaciale vis-à-vis de l'eau dans le cas de notre mélange de xylènes ont été trouvées respectivement égales à 28,75 et 37,42, ce qui donne $W_a = 64,13$ et $\Sigma = 6,63$.

Dans la table VI, nous avons classé nos solvants par ordre d'adsorbabilité décroissante du soluté (acide acétique) et mis en regard les énergie d'adhésion et d'expansion vis à vis de l'eau.

TABLEAU VI. — Classement des solvants par ordre d'adsorption décroissante du soluté

Solvant	W_a	$W_a - W_c$
Kérosène.....	49,4	— 2,8
Sulfure de C.....	55,8	— 6,9
Tétrachlorure de C.....	54,4	1,1
Toluène.....	66,6	6,8
Xylènes (mélange).....	64,1	6,6
Benzène.....	66,6	8,9
Chloroforme.....	67,3	13
Nitrobenzène.....	90,5	3,7
Alcool éthylique.....	95,2	50,4
Eau.....	145,6	»
Acide acétique.....	100,4	45,2

On peut voir que l'énergie d'adhésion ne représente pas d'une manière parfaite l'ordre d'adsorbabilité. Le classement des solvants, d'après leur énergie d'expansion, est meilleur, à part le nitrobenzène, qui fait complètement exception.

On peut expliquer cette particularité de la façon suivante. Dans le cas d'un liquide pur, une molécule à la surface de l'adsorbant est soumise à deux actions : d'une part l'attraction exercée par les molécules de l'adsorbant et qui est mesurée par W_a ; et d'autre part, l'attraction exercée par les molécules de solvant qui se trouvent en contact avec le film interfacial, et qui est mesurée par W_c , de sorte que la « vie moyenne » d'une molécule à l'interface est d'autant plus grande que la différence $W_a - W_c$ est plus grande. Comme toute mesure d'adsorption peut être considérée comme une mesure de l'accroissement de la durée de vie d'une molécule à l'interface, on voit que les solvants les plus fortement adsorbés

seront ceux pour lesquels la différence $W_a - W_c$ sera la plus grande.

Pour qu'un soluté soit adsorbé, il faut que l'attraction exercée par l'adsorbant soit supérieure à celle exercée par la solution. Quand on est en solution diluée, on peut considérer que l'attraction exercée par la solution sur le corps adsorbé est due, à peu près uniquement, aux molécules de solvant. Elle est alors donnée par la relation :

$$W'_a = S_1 + S_2 - S_{12} \quad (1)$$

où les indices 1 et 2 se rapportent respectivement au solvant et au corps dissous.

Les solvants utilisés étant miscibles en toute proportion à l'acide acétique (sauf le kérosène), la tension interfaciale est nulle, et l'énergie d'adhésion solvant-adsorbate se réduit aux deux premiers termes de l'équation (1). Dans le cas du kérosène, nous avons déterminé la tension interfaciale acide acétique-kérosène, et l'avons trouvée égale à 3,13.

L'adsorption d'un adsorbate déterminé dans divers solvants sera donc d'autant plus grande que la quantité $W_a - W_c$ pour ce solvant sera plus petite, et que la quantité $W_a - W'_a$ relative à l'adsorbate sera plus grande, autrement dit que la quantité P :

$$P = (W_a - W'_a)_{\text{adsorbate}} - (W_a - W_c)_{\text{solvant}}$$

sera plus grande.

Le tableau VII donne les valeurs du facteur P déterminé pour l'adsorption de l'acide acétique dans divers solvants.

TABLEAU VII. — Classement des solvants pour l'adsorption de l'acide acétique

Solvant	S	W'_a	$W_a - W'_a$	P
Acide acétique.....	27,6			
Kérosène.....	26,11	50,58	49,82	52,65
Sulfure de C.....	31,38	58,98	41,42	48,36
Tétrachlorure de C....	26,66	54,26	46,14	45,08
Xylènes.....	28,75	56,35	44,05	37,42
Toluène.....	29,89	57,49	42,91	36,07
Benzène.....	28,86	56,46	43,94	35,00
Chloroforme.....	27,13	54,73	45,67	32,63
Nitrobenzène.....	43,38	71,08	29,32	25,56
Alcool éthylique.....	22,40	50,00	50,4	0

On peut voir que l'ordre ainsi obtenu est exactement celui donné par les mesures d'adsorption. On remarquera, en particulier, que le nitrobenzène reprend sa place correcte, qu'il n'avait pas dans le classement par énergie d'expansion. De même pour le kérosène.

Il est facile de voir pourquoi le classement, d'après le coefficient d'expansion, était à peu près correct. Il ne diffère en effet du précédent que par le remplacement de la quantité $W_a - W_c$ pour l'acide acétique par la quantité $W_a - W_{a'}$, où dans le cas de la miscibilité complète $W_{a'} = S_1 + S_2$. On peut voir d'après la table VII que l'acide acétique, le sulfure de C, le tétrachlorure de C, le toluène, le benzène, le chloroforme et l'alcool éthylique ont des tensions superficielles voisines, de sorte que $W_{a'}$ ne diffère que peu de $W_c = 2 S_2$. Au contraire, le nitrobenzène, qui possède une tension superficielle élevée, se trouve à sa place seulement dans le dernier classement.

INFLUENCE DU CORPS DISSOUS

Nous avons également étudié, toujours avec le même gel, un certain nombre de solutions benzéniques, dont les isothermes d'adsorption sont représentés sur la fig. 9

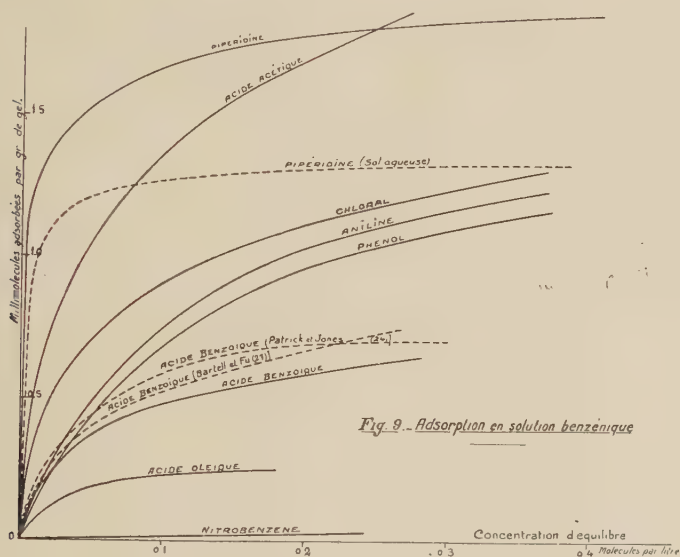


Fig. 9. Adsorption en solution benzénique

Le tableau VIII donne également le coefficient d'adsorption P, dans tous les cas où nous avons pu le déterminer.

TABLEAU VIII. — Classement des liquides pour l'adsorption en solution benzénique

Liquide	S	W' _a	P
Benzène.....	28,86		
Acide acétique.....	27,6	56,46	35,00
Aniline.....	42,58	71,44	29,23
Acide oléique.....	32,50	61,36	19,32
Nitrobenzène.....	43,38	72,24	9,28

On peut voir, encore ici, que si le classement ne permet pas de prévoir la grandeur de l'adsorption, il indique néanmoins l'ordre d'adsorbabilité.

Nous avons donné également sur la figure 9 l'isotherme d'adsorption de la pipéridine en solution benzénique. Il présente l'allure caractéristique des courbes de saturation. Il est probable que l'adsorption de la pipéridine est d'ordre primaire, d'ailleurs la pipéridine est adsorbée en milieux aqueux (courbe en pointillé), et l'allure de l'isotherme est encore la même, mais la valeur de saturation différente. On peut objecter que si la pipéridine est adsorbée en solution aqueuse, c'est parce qu'il se fait des molécules hydratées :



Si l'hydratation était seule en cause, le chloral qui est adsorbé en solution benzénique, et qui, en solution aqueuse, existe sous forme hydratée :



devrait être également adsorbé en solution dans l'eau, or, l'expérience montre qu'il n'en est rien. Il semble donc bien que la forme particulière de la courbe d'adsorption de la pipéridine, en solution benzénique, correspond à une adsorption hétéropolaire.

Partie analytique

Les acides acétique et benzoïque étaient déterminés par voie alcalimétrique ordinaire, en utilisant la phénolphthaléine comme indicateur.

La pipéridine était dosée acidimétriquement avec le rouge de phénol comme indicateur.

L'acide oléique était dosé selon le mode opératoire indiqué par HARKINS et GANS ⁽³⁶⁾; la solution benzénique était évaporée au B.M., l'acide oléique restant, dissous dans l'alcool à 95 % et titré par un alcali décarbonaté, en utilisant la phénolphthaléine comme indicateur.

L'aniline et le phénol étaient titrés par la méthode au brome naissant de KOPPESCHAAR ⁽³⁷⁾.

(36) W.-D. HARKINS et D.-M. GANS : *J. Phys. Chem.*, **36**, 86 (1932).

(37) W.-F. KOPPESCHAAR : *Z. analyt. Chem.*, **15**, 233 (1876).

Le nitrobenzène était déterminé par réduction au chlorure titanéux selon le mode opératoire de KOLTHOFF et ROBINSON (38).

La méthode que nous avons employée pour la détermination du chloral est basée sur sa décomposition en formiate et chloroforme par les alcalis :



Le formiate en milieu carbonaté peut être titré au permanganate selon l'équation :



Nous avons reconnu que la saponification préalable par les alcalis caustiques n'était pas nécessaire, et qu'en présence de permanganate qui détruit le formiate au fur et à mesure de sa formation, la saponification par les carbonates était quantitative. Le mode opératoire est le suivant : A la solution de chloral on ajoute 2 à 3 grammes de carbonate, puis du permanganate jusqu'à ce que l'on puisse distinguer nettement, malgré la bioxyde de manganèse colloïdal formé, la présence d'un excès de permanganate, et on abandonne une demi-heure en flacons bouchés (des essais à blanc nous ont révélé que dans ces conditions l'altération du permanganate est négligeable). Le tout est alors filtré sur creuset d'alundum qui arrête le bioxyde de manganèse colloïdal. Le filtrat est acidifié avec précautions, et l'excès de permanganate titré en retour à l'eau oxygénée ou au sulfate ferreux.

(38) I.-M. KOLTHOFF et C. ROBINSON : *Trav. Chim. Pays-Bas*, **45**, 170 (1926).

LE CALCUL DE L'ADSORPTION

Les équations de Williams

Désignons par M. la quantité (en gr.) de *solution* en contact avec 1 gr. d'adsorbant et par Co et C les concentrations initiales et finales *en gr. par gr. de solution*. Si x et y représentent respectivement les quantités de soluté et de solvant adsorbés, on a l'équation :

$$x = MCo - (M - x - y) \cdot C$$

$$x = M \frac{Co - C}{I - C} + \frac{y \cdot C}{I - C} \quad (1)$$

Si on ne tient pas compte de la quantité de solvant adsorbée, cette équation se simplifie et devient :

$$x' = M \frac{Co - C}{I - C} \quad (2)$$

Enfin, pour les solutions diluées, C est très petit devant I et on peut écrire :

$$x'' = M (Co - C) \quad (3)$$

C'est cette dernière équation qui est généralement utilisée dans le calcul des quantités adsorbées.

L'équation (1) qui représente la quantité réelle adsorbée à la surface de l'adsorbant (c'est-à-dire ce que l'on appelle adsorption vraie) a été utilisée pour la première fois par WILLIAMS ⁽³⁹⁾. Cette équation possède deux inconnues, et ne peut être résolue sans hypothèses supplémentaires. WILLIAMS a suggéré un moyen d'obtenir une relation entre x et y : si on abandonne l'adsorbant en contact de la vapeur du mélange binaire à étudier, qui a une concentration C à l'équilibre et si on pèse la quantité adsorbée z, on doit avoir :

$$x + y = z \quad (4)$$

(39) A.-M. WILLIAMS : *Meddelanden fran. K. Vetenskapsakademiens Nobel-institut* 2, n° 27, 513 (1913).

JONES et OUTRIDGE ⁽²²⁾, considérant que le volume interne du gel de silice est indépendant de l'agent utilisé pour sa détermination, mettent l'équation (4) de WILLIAMS sous la forme :

$$x + y = v \cdot d \quad (4')$$

v étant le volume interne apparent de 1 gr. de gel et d la densité de la solution adsorbée à la concentration $x/(x + y)$ (supposée identique à la densité de la solution ordinaire, puisque la fraction sous compression semble faible).

Le système des deux équations (1) et (4') contenant trois inconnues (x), (y) et (d) peut être résolu par une méthode d'approximations successives, ou par une méthode graphique ⁽⁴⁰⁾.

L'adsorption vraie calculée par la méthode de JONES et OUTRIDGE est certainement trop grande, car elle comprend une certaine quantité de soluté, non maintenue par les forces d'adsorption, emplissant les capillaires du gel, à la même concentration que dans la solution, par suite du choix de v (volume de solvant pris en phase *vapeur saturée*, ou en *phase liquide* par 1 gr. d'adsorbant).

Enfin, il faut remarquer que l'équation (3) a une signification plus nette que la discussion précédente ne tendrait à le faire croire. En effet, revenons à la définition de l'adsorption que nous avons donné page 7 :

« On appelle adsorption : l'*accroissement* positif ou négatif de la concentration à l'interface A — B, par rapport à la concentration au sein de la phase B, loin de l'intersurface. »

Reprenons l'équation (1), l'adsorption au sens de la définition précédente, que nous représenterons par A est égale à la quantité de soluté réelle dans la phase gel, diminuée de la quantité de soluté qui s'y trouverait si la phase gel était à la même concentration que la solution en équilibre :

$$\begin{aligned} A &= x - (x + y) C = x (1 - C) - yC \\ &= M (C_0 - C) = x'' \end{aligned}$$

On voit ainsi que ce que l'on est convenu d'appeler « adsorption apparente » ou simplement adsorption, peut se calculer facilement et ne nécessite pas l'introduction d'hypothèses supplémentaires plus ou moins justifiables.

Pour éviter des complications terminologiques, et, pour marquer le fait que x'' a une signification bien nette, nous lui donnerons le nom de « sélectivité ».

(40) K.-S.-G. Doss : *J. Chem. Soc.*, 2027 (1931).

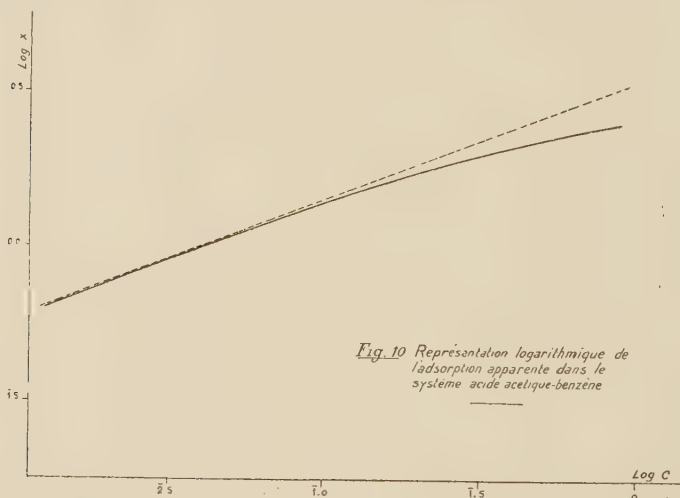
La représentation mathématique de la sélectivité

OSTWALD et IZAGUIRRE ⁽⁴¹⁾ ont montré que l'adsorption du solvant et celle du corps dissous sont *respectivement* convenablement représentées par une équation de FREUNDLICH ⁽⁴²⁾, de sorte que la sélectivité x'' est donné par la différence de deux équations de FREUNDLICH :

$$x'' = k \cdot C^a - h(I - C)^b$$

Cette formule a été aussi déduite expérimentalement par BARTELL et SLOAN ⁽⁴³⁾, et appliquée par JONES et OUTRIDGE.

Bien d'autres formules, donnant sur une étendue de concentration limitée, la sélectivité ont été utilisées. On en trouvera une abondante revue dans l'article de SWAN et URQUHART ⁽⁴⁴⁾.



Nous avons soumis nos isothermes de sélectivité déterminés dans un domaine de concentration limité (inférieur en général à 7 ou 8 % en poids) au calcul, et nous avons trouvé que dans de nombreux cas, la représentation logarithmique ne s'appliquait pas, la courbe logarithmique étant concave vers l'axe des concentrations comme l'indique la fig. 10.

(41) W. OSTWALD et R. DE IZAGUIRRE : *Kolloidzeitschr.*, **30**, 279 (1922).

(42) La formule exponentielle semble à tort attribuée à FREUNDLICH, ayant été appliquée pour la première fois à l'adsorption des gaz par DE SAUSSURE (*Gilb. Ann.*, **47**, 113 [1814]), et étendue aux solutions par BODECKER, cité par VAN BEMMELN : *Die adsorption*, p. 110 (1910).

(43) F.-E. BARTELL et K. SLOAN : *Am. Chem., Soc.*, **51**, 1643 (1929).

(44) E. SWAN et A.-R. URQUHART : *J. Phys. Chem.*, **31**, 251 (1927).

Nous avons alors utilisé une équation empirique :

$$\frac{x}{S-x} = K \cdot \frac{C}{1-C} P \quad (1)$$

où S, K et p sont des constantes, et qui, dans l'étendue des concentrations où elle a été utilisée, représente d'une façon convenable les phénomènes.

Cette formule se réduit quand $p = 1$ à celle que LANGMUIR a déduite théoriquement de considérations cinétiques, en supposant qu'il y a sur la surface de l'adsorbant des « places » déterminés où se fait l'adsorption, et qu'une de ces places ne peut maintenir qu'une molécule de corps adsorbé. On la donne généralement sous la forme :

$$q = \frac{1 - c_2 C}{c_1 \cdot c_2 \cdot C}$$

ou c_1 et c_2 sont des constantes.

Elle se réduit, d'autre part, à l'équation de FREUNDLICH pour les très petites concentrations d'équilibre. En effet, si C est petit, on peut développer le dénominateur en série limitée aux deux premiers termes : $1 - pC$, et on tire :

$$x = \frac{K \cdot S \cdot C^p}{1 - pC + KC^p}$$

dont le dénominateur est très voisin de 1 quand C est petit.

Les tableaux IX à XXIII donnent une comparaison des résultats expérimentaux avec ceux fournis par le calcul. Dans le cas où l'on utilise l'équation (1), on voit facilement que si on désigne par n et N le nombre de molécules de corps dissous et de solvant dans la solution à l'équilibre, on a $C/(1-C) = n/N$. C'est cette dernière quantité que nous avons utilisée pour le calcul. Le nombre n nous était donné par les dosages, et N était calculé en supposant que les volumes spécifiques sont additifs depuis le volume spécifique du solvant pur, jusqu'au volume spécifique de la solution la plus concentrée que nous avons étudiée et pour laquelle il avait été expérimentalement déterminé.

La quantité adsorbée x est toujours exprimée en millimolécules par gr. de gel.

TABEAU IX. — Adsorption de l'acide acétique en solution dans le kérosène

Concentration à l'équilibre (N)	x trouvé	x calculé	Différence %
0,0142	1,661	1,662	+ 0,06
0,0244	1,929	1,923	— 0,31
0,0775	2,592	2,620	+ 1,06
0,1441	3,094	3,093	— 0,02
0,2106	3,414	3,425	+ 0,26
0,3422	3,942	3,900	— 1,07

L'équation utilisée était :

$$x = 5,198. C^{0,208}$$

TABEAU X. — Adsorption sélective de l'acide acétique en solution dans le sulfure de carbone

Concentration à l'équilibre (N)	x trouvé	x calculé	Différence %
0,0084	1,209	1,204	— 0,41
0,0188	1,520	1,534	+ 0,91
0,0483	2,012	2,036	+ 0,68
0,1419	2,828	2,814	— 0,49
0,3064	3,522	3,544	+ 0,62

L'équation utilisée était :

$$x = 5,052. C^{0,300}$$

TABEAU XI. — Adsorption sélective de l'acide acétique dans le tétrachlorure de carbone

Concentration à l'équilibre (N)	x trouvé	x calculé	Différence %
0,0400	1,647	1,645	— 0,12
0,0801	1,909	1,916	+ 0,36
0,1333	2,140	2,144	— 0,18
0,1823	2,292	2,297	+ 0,21
0,3008	2,581	2,564	— 0,66

L'équation utilisée était :

$$x = 3,340. C^{0,220}$$

TABEAU XII. — Adsorption sélective de l'acide acétique dans le toluène.

Concentration à l'équilibre (N)	n/N	x trouvé	x calculé	Différence %
0,0208	0,002207	0,959	0,960	+ 0,10
0,0480	0,00511	1,306	1,312	+ 0,45
0,0967	0,01032	1,659	1,656	— 0,18
0,1351	0,01445	1,825	1,833	+ 0,43
0,2764	0,02979	2,237	2,227	— 0,44

L'équation utilisée était :

$$\frac{x}{4,397 - x} = 5,951 (n/N)^{0,5}$$

TABLEAU XIII. — Adsorption sélective de l'acide acétique
dans un mélange technique de xylènes.

Concentration à l'équilibre (N)	n/N	x trouvé	x calculé	Différence %
0,0159	0,00190	0,876	0,874	— 0,22
0,0414	0,00497	1,264	1,258	— 0,46
0,0805	0,00966	1,574	1,574	0,00
0,2179	0,03283	2,218	2,225	+ 0,31

L'équation utilisée était :

$$\frac{x}{4,382 - x} = 5,773 (n/N)^{0,5}$$

TABLEAU XIV. — Adsorption sélective de l'acide acétique
en solution dans le benzène

Concentration à l'équilibre (N)	n/N	x trouvé	x calculé	Différence %
0,0139	0,00123	0,643	0,641	— 0,31
0,0329	0,00293	0,912	0,915	+ 0,32
0,0694	0,00618	1,209	1,214	+ 0,40
0,1540	0,0138	1,594	1,593	— 0,06
0,3224	0,0292	1,989	1,990	+ 0,05
0,7300	0,0676	2,434	2,444	+ 0,40
0,9103	0,0852	2,574	2,517	— 0,27

L'équation utilisée était :

$$\frac{x}{4,357 - x} = 4,913 (n/N)^{0,5}$$

TABLEAU XV. — Adsorption sélective de l'acide acétique
en solution dans le chloroforme

Concentration à l'équilibre (N)	n/N	x trouvé	x calculé	Différence %
0,0282	0,00227	0,730	0,724	— 0,82
0,0960	0,00788	1,055	1,060	+ 0,47
0,2503	0,02039	1,366	1,378	+ 0,87
0,3746	0,03072	1,531	1,529	— 0,13

L'équation utilisée était :

$$\frac{x}{4,198 - x} = 2,214 (n/N)^{0,888}$$

TABLEAU XVI. — Adsorption sélective de l'acide acétique en solution dans le nitrobenzène

Concentration à l'équilibre (N)	n/N	x trouvé	Différence %	Différence %
0,1023	0,01052	0,832	0,822	— 0,97
0,1465	0,01510	0,973	0,974	+ 0,10
0,2622	0,02721	1,269	1,263	— 0,47
0,4260	0,04464	1,540	1,542	+ 0,12

L'équation utilisée était :

$$\frac{x}{4,423 - x} = 3,354 (n/N)^{0,66}$$

TABLEAU XVII. — Adsorption de la pipéridine en solution benzénique.

Concentration à l'équilibre (N)	n/N	x trouvé	x calculé	Différence %
0,0421	0,00374	1,512	1,510	— 0,12
0,1408	0,01251	1,742	1,741	— 0,05
0,2700	0,02402	1,826	1,835	+ 0,49
0,4038	0,03598	1,882	1,883	+ 0,05

L'équation utilisée était :

$$\frac{x}{2,135 - x} = 39,53 (n/N)^{0,5}$$

TABLEAU XVIII. — Adsorption de la pipéridine en solution aqueuse.

Concentration à l'équilibre (N)	n/N	x trouvé	x calculé	Différence %
0,0608	0,00110	1,239	1,239	0,00
0,2389	0,00440	1,328	1,325	— 0,22
0,3683	0,00688	1,352	1,353	+ 0,07

L'équation utilisée était :

$$\frac{x}{1,427 - x} = 197,4 (n/N)^{0,5}$$

TABLEAU XIX. — Adsorption de l'aniline en solution benzénique

Concentration à l'équilibre (N)	n/N	x trouvé	x calculé	Différence %
0,0296	0,00263	0,351	0,346	— 1,44
0,1227	0,01101	0,847	0,852	+ 0,58
0,1853	0,01672	1,016	1,012	— 0,39
0,3038	0,02769	1,187	1,180	— 0,59
0,4374	0,04038	1,283	1,282	— 0,07

L'équation utilisée était :

$$\frac{x}{1,580 - x} = 106,35 (n/N)$$

TABLEAU XX. — Adsorption du phénol en solution benzénique

Concentration à l'équilibre (N)	n/N	x trouvé	x calculé	Différence %
0,0477	0,00419	0,426	0,421	— 1,17
0,1019	0,00913	0,700	0,705	+ 0,70
0,2440	0,02213	1,032	1,038	+ 0,57
0,5080	0,04727	1,314	1,310	— 0,30
0,8902	0,08601	1,469	1,474	+ 0,34

$$\frac{x}{1,650 - x} = 81,60 (n/N)$$

TABLEAU XXI. — Adsorption du chloral en solution benzénique

Concentration à l'équilibre (N)	n/N	x trouvé	x calculé	Différence %
0,0240	0,00208	0,548	0,543	— 0,92
0,0750	0,00654	0,820	0,830	+ 1,20
0,1267	0,01111	0,979	0,986	+ 0,70
0,2082	0,01839	1,140	1,144	+ 0,34
0,3540	0,03083	1,321	1,312	— 0,68

$$\frac{x}{2,608 - x} = 5,770 (n/N)^{0,5}$$

TABLEAU XXII. — Adsorption de l'acide oléique en solution benzénique.

Concentration à l'équilibre (N)	n/N	x trouvé	x calculé	Différence %
0,0516	0,00466	0,190	0,195	+ 2,56
0,0817	0,00745	0,222	0,222	0,00
0,1168	0,01069	0,242	0,242	0,00
0,1437	0,01336	0,259	0,253	— 2,38

$$\frac{x}{0,440 - x} = 11,770 (n/N)^{0,5}$$

TABLEAU XXIII. — Adsorption du nitrobenzène en solution benzénique

Concentration à l'équilibre (N)	x trouvé
0,1767	0,033

TABLEAU XXIV. — Adsorption de l'acide benzoïque en solution benzénique. Application au calcul des résultats de BARTELL et FU⁽²⁸⁾ et des nôtres.

Concentration à l'équilibre (N)	n/N	x trouvé		x calculé		Différence %	
		B. et F.	nous	B. et F.	nous	B. et F.	nous
0,0400	0,00356	0,371		0,376		+1,32	
0,0450	0,00401		0,365		0,372		+2,10
0,0470	0,00419	0,405		0,400		-1,23	
0,0869	0,00777		0,460		0,457		-0,65
0,1200	0,01078	0,57		0,575		+1,04	
0,1638	0,01523		0,565		0,559		+0,70
0,1960	0,01775	0,67		0,653		-1,52	
0,2802	0,02556		0,663		0,651		-1,84

$$\frac{x}{1,694 - x} = 4,78 (n/N)^{0,5} \text{ (Résultats de BARTELL et FU)}$$

$$\frac{x}{1,278 - x} = 6,51 (n/N)^{0,5} \text{ (Résultats personnels)}$$

Discussion

Il ressort de tous ces tableaux que l'équation I de la page 81 que nous avons proposée, s'applique dans la grande généralité des cas étudiés. Elle représente la sélectivité, avec très souvent une approximation excellente.

Evidemment son application est assez pénible aux cas où le coefficient p n'est pas un nombre simple comme 0,5 ou 1, car il faut le déterminer par tâtonnements. Néanmoins, sur 12 cas où elle s'applique, il y en a 8 où le coefficient p a pour valeur 0,5 deux où il a la valeur 1, et deux où il a une valeur quelconque.

Enfin, elle n'est valable que dans un domaine de concentration limité. Nous l'avons utilisée uniquement pour des solutions pour lesquelles le rapport du nombre de molécules de soluté au nombre de molécules de solvant dépasse rarement 0,05, c'est pourquoi nous n'avons pas remarqué d'écarts considérables entre les chiffres calculés et observés.

Nous avons cependant enregistré trois exceptions complètes dans son application, qui concernent l'adsorption de l'acide acétique en solution dans le kérosène, le sulfure de C, et le tétrachlorure de carbone. Le rapprochement de ces trois solvants est assez suggestif. En effet, ce sont, parmi les solvants étudiés, les trois seuls qui ne mouillent pas l'eau, d'après HARKINS et FELDMANN, et cette remar-

que nous a conduit à imaginer le mécanisme d'adsorption suivant dans le cas des solvants qui ne mouillent pas l'eau.

Nous avons supposé, puisque toutes les propriétés superficielles de la silice sont très semblables à celles de l'eau, que ces trois solvants ne mouillaient également pas le gel de silice. Il ne peuvent par suite, pas pénétrer au fond des très petits capillaires, tandis que l'acide acétique au contraire est susceptible d'y entrer. Il se produit une adsorption par démixtion comme le représente schématiquement la figure II : il y a dans

le fond du capillaire, un peu d'adsorbate condensé, puis au-dessus un certain vide capillaire dont les parois sont recouvertes d'une couche plus ou moins épaisse d'adsorbate, et enfin, au-dessus, le solvant formant un certain angle de raccordement avec la paroi du capillaire. Il y a équilibre quand la quantité d'acide acétique qui pénètre par diffusion dans le solvant est égale à la quantité d'acide acétique qui descend dans le capillaire

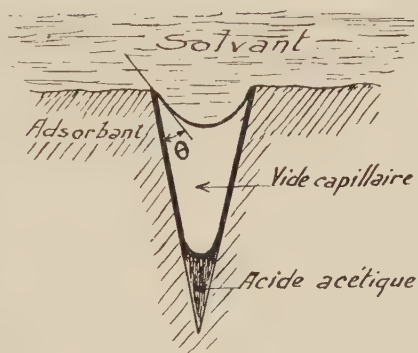


Fig. 11.

attiré par l'adsorbant. On se trouve ainsi dans des conditions tout à fait analogues à celles qui existent dans l'adsorption des vapeurs (où il y a d'une part, condensation au fond des capillaires, et adsorption en couche mince, probablement monomoléculaire, sur le reste de la surface de l'adsorbant) l'évaporation étant remplacée par la diffusion à l'intérieur du solvant. On comprend que, dans ces conditions, l'équation qu'il faut appliquer au phénomène est de même forme que celle qui est appliquée à l'adsorption des vapeurs, c'est-à-dire l'équation de FREUNDLICH.

L'angle de raccordement que forme le solvant avec la paroi du capillaire est d'autant plus grand que la concentration en acide acétique est plus petite. Au fur et à mesure que la quantité d'acide acétique dans la solution croît, l'angle de raccordement décroît, le solvant s'avance plus avant dans le capillaire, et le vide capillaire diminue. A un certain moment, quand la concentration en acide acétique est suffisante, la solution arrive à emplir complètement le capillaire, et on se trouve ramené aux phénomènes d'adsorption ordinaire, en particulier, la sélectivité doit passer par un maximum,

puis décroître; c'est bien ce qu'ont trouvé PATRICK et JONES qui ont étudié l'adsorption de l'acide acétique dans le sulfure de carbone sur toute l'étendue des concentrations.

L'application de notre équation aux systèmes acide acétique-solvants (humectant le gel), conduit à la remarque suivante : la quantité S , que l'on peut appeler sélectivité maximum est indépendante du solvant, ainsi que le montre le tableau suivant :

TABLEAU XXV. — Valeur de la sélectivité maximum dans les divers solvants.

Solvant	Sélectivité maximum
Benzène	4,357 millimolécules/gr. de gel.
Toluène	4,397 —
Xylènes	4,352 —
Nitrobenzène	4,423 —
Chloroforme	4,198 —
Moyenne....	4,345

La plus faible valeur, trouvée dans le cas du chloroforme s'explique par suite de la présence de traces d'alcool, contenues dans le chloroforme pour empêcher son oxydation, et adsorbées par le gel. Nous avons purifié complètement le chloroforme, mais nous n'avons pu tracer l'isotherme d'adsorption, par suite de sa trop rapide oxydation, qui donne COCl_2 que l'on titre ensuite à la soude comme acide acétique.

La sélectivité maximum représente probablement la saturation de l'adsorbant par un film monomoléculaire, l'acide acétique pointant son groupe polaire vers la surface de l'adsorbant. Si on prend comme surface d'un groupement $-\text{COOH}$, la valeur $20 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ trouvée par des mesures directes sur les films d'acides gras insolubles ⁽⁴⁵⁾, l'aire du gel ainsi calculée est :

$$4,345 \times 10^{-3} \times 6 \times 10^{28} \times 20 \times 10^{-16} = 5,2 \times 10^6 \text{ cm}^2$$

de l'ordre de grandeur des quantités qu'on trouve en utilisant les chaleurs d'humectation.

Le cas de l'acide oléique en solution dans le benzène mérite aussi une mention particulière. En effet, HARKINS et GANS ⁽³⁶⁾ considèrent que l'adsorption maximum de l'acide oléique en solution dans le benzène permet de déterminer l'aire spécifique des poudres polaires (les résultats sont concordants avec des mesures microscopi-

(45) W.-D. HARKINS : *Colloid Symp. Monog.*, 2, 141, (1925).

ques). On peut voir, en admettant comme eux la valeur $20,0 \text{ \AA}^2$ pour l'aire d'une molécule d'acide oléique que la surface ainsi calculée n'est que :

$$0,440 \times 10^{-3} \times 6 \times 10^{23} \times 20 \times 10^{-10} = 0,53 \times 10^0 \text{ cm}^2$$

soit 10 fois moins que celle calculée avec l'acide acétique. Cette divergence est probablement due au fait que la molécule d'acide oléique, très longue, se voit refuser l'accès des petits capillaires, et, la surface calculée avec l'acide oléique doit en gros représenter la surface périphérique du gel. La surface des capillaires serait ainsi les 9/10 de la surface totale du gel.

Une comparaison des résultats des expériences d'adsorption de la pipéridine en solution aqueuse, et en solution benzénique, montre que la sélectivité maximum est moindre dans le cas de l'eau (1,427) que dans le cas du benzène (2,135). Ceci tient à ce que dans l'eau, l'adsorption porte sur la molécule hydratée qui doit avoir par suite une surface plus grande que la molécule simple. Les coefficients K, pour le benzène (39,53), et l'eau (197,4) sont également très différents, ce qui montre que l'adsorption de la molécule hydratée (base véritable) est bien plus hétéropolaire que celle de la molécule simple, ce qui est tout à fait normal.

La table XXIV contient également une application de notre équation aux résultats de BARTELL et FU sur l'adsorption de l'acide benzoïque en solution benzénique. La concordance est encore bonne, l'erreur relative semble un peu plus élevée que dans les autres cas par suite de l'adsorbabilité relativement faible de l'acide benzoïque, mais l'erreur absolue reste du même ordre de grandeur.

Remarquons enfin que le coefficient p de l'équation que nous avons proposée semble être lié à l'état moléculaire de l'adsorbate dans le solvant utilisé.

NERST ⁽⁴⁶⁾ et HENDRIXON ⁽⁴⁷⁾, ont trouvé que le partage de l'acide benzoïque entre le benzène et l'eau était convenablement représenté par la formule :

$$C_{\text{eau}} = K \cdot \sqrt{C_{\text{benzène}}}$$

alors que d'après la loi de partage de BERTHELOT on devrait avoir :

$$C_{\text{eau}} = K \cdot C_{\text{benzène}}$$

(46) W. NERNST : *Z. Phys. Chem.*, 8, 110 (1891).

(47) W.-S. HENDRIXON : *Z. anorg. Chem.*, 13, 73 (1897).

Une formule analogue à celle de NERNST a été utilisée par HERZ et FISCHER ⁽⁴⁸⁾ pour le partage de l'acide acétique entre l'eau et le benzène, et plus récemment par GROSSFELD et MIERMEISTER ⁽⁴⁹⁾, pour le partage des acides caprylique, caproïque, valérianique, iso-valérianique, et benzoïque entre l'eau et l'éther de pétrole.

Ce fait a été interprété comme indiquant la présence de molécules doubles dans le benzène, et de molécules simples dans l'eau.

Dans le cas du phénol en solution benzénique, ENDO ⁽⁵⁰⁾ a montré qu'il n'existait que des molécules monomères et des molécules trimères. De la constante d'association qu'il donne, on peut calculer qu'en solution 0,2 N en molécules monomères, la concentration en molécules trimères n'est que 0,0085 N. Quand la concentration décroît, la proportion de molécules trimères est encore bien plus faible.

Par conséquent, le fait que dans l'utilisation de notre équation le coefficient p est égal à 0,5 pour l'acide acétique et l'acide benzoïque dans le benzène, et à 1 dans le cas du phénol en solution benzénique, nous conduit à penser que p est égal au facteur d'association de l'adsorbate dans le solvant utilisé.

(48) W. HERZ et H. FISCHER : *Ber.*, **38**, 1131 (1905).

(49) J. GROSSFELD et A.-M. MIERMEISTER : *Z. analyt. Chem.*, **85**, 321 (1931).

(50) K. ENDO : *Chem. Soc. Japan*, **1**, 25 (1926).

Conclusions

Au cours de l'étude faite dans cette troisième partie, nous avons acquis les résultats suivants :

1° Nous avons déterminé la chaleur d'humectation du gel de silice par un certain nombre de liquides organiques, et trouvé que la plupart des liquides polaires présentaient une chaleur d'humectation supérieure à celle de l'eau.

2° Une discussion de nos résultats, et de ceux d'autres auteurs, nous a conduit à la conclusion qu'une théorie purement thermodynamique, qui néglige les facteurs géométriques de la surface étaient insuffisante. Les divergences rencontrées dans la littérature peuvent s'expliquer en admettant que, dans les petits capillaires, il y a une compression, par adsorption, supérieure à celle existant sur une surface plane. Le dégagement de chaleur qui résulte de cette compression est évidemment variable suivant la porosité de l'adsorbant, d'où les désaccords entre les divers résultats expérimentaux.

3° La thermodynamique permet de résoudre en première approximation la question du rôle du solvant dans l'adsorption. Elle permet, non pas de prévoir l'ordre de grandeur de la quantité adsorbée, mais au moins de classer les solvants dans l'ordre observé expérimentalement.

4° Nous avons appliqué les résultats expérimentaux au calcul et cherché quelles étaient les équations qui représentaient le mieux les phénomènes. Nous avons trouvé que dans le cas des liquides qui ne mouillent pas l'eau (et par suite probablement pas le gel), les phénomènes sont tout à fait analogues à la condensation d'une vapeur, et à ce titre, l'équation qui leur est applicable est l'équation exponentielle simple de FREUNDLICH.

Dans le cas des solvants *qui mouillent l'eau*, l'équation de FREUNDLICH ne s'applique plus. Nous avons proposé une autre équation :

$$\frac{x}{S-x} = K \left[\frac{C}{I-C} \right]^P$$

qui cadre beaucoup mieux avec les résultats expérimentaux, et dont deux des constantes, tout au moins, semblent avoir une signification intéressante, caractéristique du soluté et indépendante du solvant, S étant la sélectivité maximum et p le facteur d'association du soluté dans le solvant considéré.

QUATRIÈME PARTIE

Les facteurs de l'activité

Ayant acquis une certaine connaissance des phénomènes d'adsorption que présente en solution le gel de silice, nous nous sommes proposé de déterminer, rapidement, l'influence de certains facteurs sur l'activité du gel. Les deux principaux sont : 1° la teneur en eau, pour un gel préparé d'une façon déterminée, et 2° le mode de préparation pour des gels ayant subi un traitement thermique d'activation déterminé. Ce sont de ceux-là que nous nous sommes occupés.

Influence de la teneur en eau

Nous sommes partis, pour faire cette étude, d'un échantillon de gel Patrick, préparé comme nous l'avons mentionné au début et qui avait été activé à 180°. Ce gel, pulvérisé et passé au tamis 140 a été abandonné un certain temps à l'air humide. Nous avons alors fait trois parts :

La première part a été utilisée telle qu'elle était et possédait une teneur en eau de 16,17 %.

La deuxième part était séchée à 90°-100°, la teneur en eau tombait à 9,43 %.

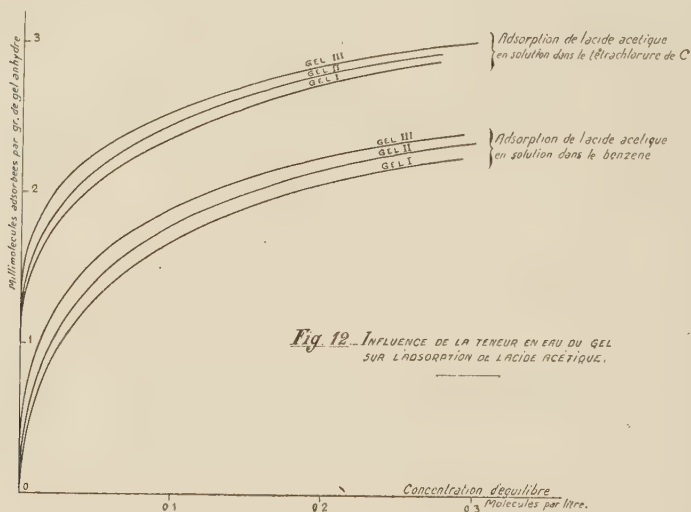
Enfin la troisième part était réactivée comme initialement à 180°, et la teneur en eau n'était plus que de 5,57 %.

Nous avons déterminé, pour chacun de ces gels, leur chaleur d'humectation par l'eau, par une solution aqueuse de complexe cupri-ammoniacal contenant un équivalent cuivre par litre (chaleur spécifique par cc. : 0,832, tableau I), ainsi que les isothermes d'adsorption de l'acide acétique en solution dans le benzène et dans le tétrachlorure de carbone (fig. 12).

TABLEAU I. — Chaleurs d'humectation de gels du type « PATRICK » à teneurs en eau diverses, par l'eau et la solution ammoniacale complexe du sulfate de cuivre.

Gel	Teneur en eau	Chaleurs d'humectation par gr. de gel anhydre		
		par l'eau	par le complexe	différence
I	16,17 %	12,21	22,35	10,14
II	9,43	19,21	29,20	9,99
III	5,57	25,24	35,26	10,02
Moyenne.....				10,05

La différence constante entre la chaleur d'humectation par le complexe ammoniacal du cuivre et l'eau indique que l'adsorption des ions Cu^{++} sous forme de base complexe, n'est pas modifiée par la teneur initiale en eau, ce qui est bien naturel puisque cette



adsorption se fait en solution aqueuse. Elle indique de plus que le gel n'a pas subi de changement de structure appréciable dans les opérations de redéshydratation. Cette différence représente la somme de deux quantités : 1° la chaleur de remplacement de l'eau adsorbée à la surface du gel par la base complexe, et 2° la chaleur de réaction provenant du déplacement de l'équilibre global :



cette dernière source de chaleur est probablement assez faible. On peut donc, en tablant sur une adsorption de 2 millimolécules de base complexe par gr. de gel, considérer que le remplacement de l'eau adsorbée à la surface du gel par la base complexe du cuivre dégage 5.000 calories par molécule de base.

Les courbes de la fig. 12 montrent que l'adsorption de l'acide acétique dans les solvants benzène et tétrachlorure de carbone, est beaucoup moins sensible à la teneur en eau du gel de silice que ne l'est la chaleur d'humectation. Ceci s'explique facilement si on admet que l'eau est adsorbée par le gel de silice, en grande partie, sous forme d'un film monomoléculaire, tant que sa concentration dans le gel de silice n'est pas trop élevée, c'est-à-dire correspond à

une pression relative (cf. page 90) P/P_0 suffisamment faible. En effet, le film d'eau sur le gel de silice ne doit plus présenter qu'une énergie superficielle très faible, d'où un faible dégagement de chaleur quand il est immergé dans l'eau. Au contraire, ce qui compte pour l'adsorption en solution, c'est la différence d'attraction de l'adsorbant pour le corps dissous et le solvant, et il suffit que l'accroissement de « vie » relatif des molécules de soluté (par rapport aux molécules de solvant) reste le même pour que la sélectivité reste inchangée. Enfin, dans le cas du tétrachlorure de carbone, l'adsorption est, comme nous l'avons vu, grandement capillaire. La forme des capillaires n'ayant pas changé par adsorption d'une couche monomoléculaire d'eau, l'effet de l'eau du gel doit être moins considérable que dans le cas des solutions benzéniques. En effet, si on compare l'adsorption dans ces deux solvants, pour une concentration d'équilibre 0,1 N on voit que l'adsorption baisse, quand on passe du gel III au gel I, de 6,2 % dans les solutions de tétrachlorure de carbone, et de 11,6 % dans les solutions benzéniques.

En ce qui concerne l'adsorption dans les solvants organiques, la teneur en eau n'a donc pas une influence primordiale, et ceci est très intéressant pour l'utilisation industrielle dans ce but, étant donnée la grande difficulté qu'il y a de conserver un gel de silice à teneur en eau très faible. Ceci nous justifie, d'autre part, d'avoir utilisé, pour nos expériences d'adsorption, un gel de silice d'assez forte teneur en eau, mais de conservation facile.

Influence de la nature du gel

Nous avons préparé cinq échantillons de gels différant par leur mode de préparation, mais dans tous les cas activés par séchage dans un courant d'air à 180°.

Le premier gel était un « gel du cuivre ». Il était obtenu en versant une solution de silicate de soude diluée dans une solution de chlorure de cuivre. Le précipité, mélange d'oxyde de cuivre et de silice fortement hydratés, était séché lentement à l'air, puis pulvérisé et passé au tamis 90. Le gel de silice était ensuite séparé de l'oxyde de cuivre en faisant bouillir le gel complexe pendant deux heures avec de l'acide sulfurique à 20 %, en faisant barboter un courant d'air pour régulariser l'ébullition. Le résidu, qui constitue du gel de silice pur, était débarrassé du sulfate de cuivre et de l'acide sulfurique par lavage prolongé à l'eau chaude, puis activé.

Le second gel était un « gel du fer » préparé comme le précédent en remplaçant le chlorure de cuivre par du chlorure ferrique.

Le troisième gel était un gel du magnésium préparé comme les précédents en utilisant le chlorure de magnésium.

Le quatrième était préparé à partir d'un laitier : le laitier pulvérisé et passé au tamis 140 était traité par de l'acide chlorhydrique concentré. On obtient ainsi un précipité abondant de silice gélatineuse qui filtre bien. On le sèche à l'air, puis le lave à fond, et finalement on l'active.

Le cinquième gel était un gel Patrick.

Nous avons déterminé pour ces différents gels, leur teneur en eau après le traitement d'activation, leur densité apparente (gels passés au tamis 140), leur chaleur d'humectation par l'eau (tableau II), et les isothermes d'adsorption de l'acide acétique en solution dans le benzène et le tétrachlorure de carbone (fig. 13).

TABLEAU II. — Teneurs en eau, densités apparentes et chaleurs d'humectation par l'eau de différents échantillons de gel de silice

Nature du gel	teneur en eau	densité apparente	chaleur d'humectation par l'eau
Gel du cuivre.....	5,80	0,45	27,27
Gel du fer.....	5,75	0,44	27,11
Gel du laitier	5,64	0,27	24,76
Gel du magnésium.....	5,60	0,27	24,14
Gel PATRICK.....	5,57	0,71	23,84

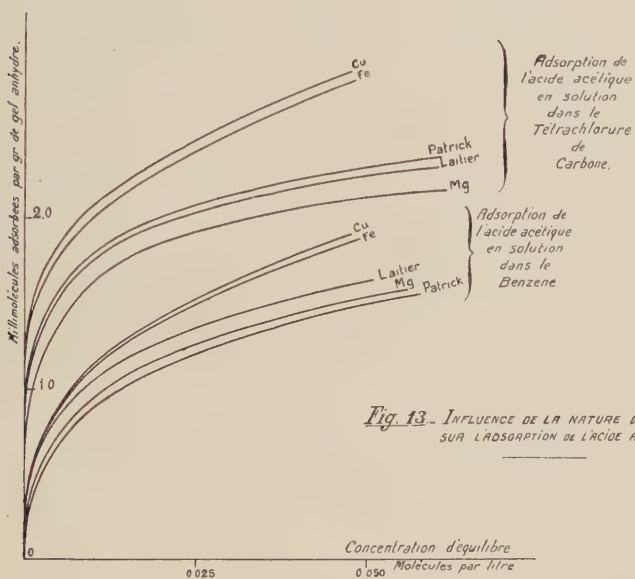


Fig. 13. — INFLUENCE DE LA NATURE DU GEL SUR L'ADSORPTION DE L'ACIDE ACÉTIQUE.

La chaleur d'humectation est d'autant plus grande que la teneur en eau après un séchage déterminé est plus grande, il en est de même pour l'adsorption de l'acide acétique en solution dans le benzène. Toutefois les différences sont trop faibles pour pouvoir affirmer avec certitude ce phénomène. BERL et BURKHARDT ⁽¹⁾ ont observé le même fait pour l'adsorption de la vapeur d'eau. Dans le cas de l'adsorption de l'acide acétique en solution dans le tétrachlorure de carbone, seul le gel PATRICK fait exception à cette règle. Ceci tient à ce qu'il possède de très petits capillaires, ainsi que le montrent les mesures de densité relative. Les phénomènes d'adsorption par demixtion sont beaucoup plus accusés que pour les autres gels.

(1) E. BERL et H. BURCKHARDT : *Z. anorg. allg. Chem.*, **171**, 102 (1928).

On peut, de ces résultats, tirer les conclusions suivantes sur la nature des gels et leur valeur.

Le gel du fer et le gel du cuivre sont à peu près exactement identiques. Ils doivent avoir une forte proportion de structure capillaire, ainsi que le montre la densité apparente, et les courbes d'adsorption de l'acide acétique en solution dans le tétrachlorure de carbone, comparées à celle de l'adsorption de l'acide acétique dans le benzène. — Ce sont de beaucoup les gels les meilleurs.

Le gel PATRICK possède peut-être une proportion de capillaires plus grande que les gels précédents, mais sa surface interne totale est notablement plus petite. — Son grand intérêt réside dans le fait qu'on peut l'obtenir sous forme de grains de dimensions assez grandes, et non pas sous forme de poudres comme tous les autres gels.

Le gel « du Laitier » a une surface interne un peu plus grande que celle du gel PATRICK, mais il a une proportion de structure capillaire bien plus faible. Il a, en outre, l'inconvénient d'être très léger, ce qui est d'ailleurs assez peu gênant tant que l'on ne se propose de l'utiliser que pour des expériences d'adsorption en solution. Dans les régions industrielles, où il y a des hauts fourneaux, son prix de revient peut être notablement plus bas que celui des autres gels.

Le gel du manganésium ne présente pas d'intérêt spécial; il se rapproche beaucoup du gel du laitier, mais avec encore une proportion de capillaires plus faible.

Conclusions

1° L'adsorption par un gel déterminé, mais avec des teneurs en eau différentes, dans les solutions est beaucoup moins sensible à la quantité d'eau contenue dans le gel que la chaleur d'humectation par l'eau.

2° Différents échantillons de gels ont été préparés et soumis au même traitement thermique d'activation. Les gels de beaucoup les plus actifs sont ceux préparés à partir de silicate de soude et de chlorure de fer ou de cuivre. Le gel de silice préparé à partir du laitier a également des propriétés adsorbantes intéressantes.

CINQUIÈME PARTIE

Les propriétés catalytiques des gels de silice recouverts d'oxydes

TRAVAUX ANTERIEURS

Les gels de silice métallisés ont été signalés pour la première fois par Latshaw et Reyerson ⁽¹⁾ qui constatèrent qu'un gel de silice saturé d'hydrogène sous pression atmosphérique réduisait le nitrate d'argent et se recouvrait superficiellement d'une pellicule d'argent métallique. La platine et le palladium donnaient le même phénomène à condition d'être préalablement réduits partiellement en solution par le gaz sulfureux. Avec le cuivre, la réduction s'arrête dans les mêmes conditions au stade cuivreux, et, pour aller jusqu'au cuivre métallique, il est nécessaire d'élever la température en présence d'hydrogène ⁽²⁾.

Ces gels métallisés se sont révélés comme de bons catalyseurs pour l'hydrogénation de l'éthylène ⁽³⁾, ⁽⁴⁾ et de l'acétylène ⁽⁵⁾; la synthèse de l'eau ⁽⁶⁾; l'oxydation du méthane ⁽⁷⁾ et de l'éthylène ⁽⁸⁾.

Des catalyseurs ayant pour support le gel de silice ont été préparés d'une manière tout à fait différente par Holmes et Williams ⁽⁹⁾. Ils imbibent le gel d'une solution saline du métal à déposer, le sèchent, admettent dans les pores du gel un gaz soluble dans l'eau (H_2S pour un dépôt de sulfure, NH_3 pour un dépôt d'oxyde) et finalement immergent le tout dans l'eau.

Pour obtenir des dépôts de platine, palladium, et autres métaux plus actifs que l'hydrogène, le gel sec contenant le sel métallique est imbibé d'une quantité juste suffisante d'une solution de formol.

Les sels ainsi platinisés ont été appliqués avec succès dans la catalyse de l'oxydation de SO^2 en SO^3 par Holmes, Ramsay et Elder ⁽¹⁰⁾.

(1) M. LATSHAW et L.-H. REYERSON : *Am. Chem. Soc.*, **47**, 610 (1925).

(2) L.-H. REYERSON et L.-E. SWEARINGEN : *J. Phys. Chem.*, **31**, 88 (1927).

(3) L.-H. REYERSON et K. THOMAS : *Colloid Symp. Mon.*, **3**, 99 (1925).

(4) V.-N. MORRIS et L.-H. REYERSON : *J. Phys. Chem.*, **31**, 1220 (1927).

(5) V.-N. MORRIS et L.-H. REYERSON : *J. Phys. Chem.*, **31**, 1232 (1927).

(6) L.-E. SWEARINGEN et L.-H. REYERSON : *J. Phys. Chem.*, **32**, 113 (1928).

(7) L.-H. REYERSON et L.-E. SWEARINGEN : *J. Phys. Chem.*, **32**, 192 (1928).

(8) L.-H. REYERSON et L.-E. SWEARINGEN : *Am. Chem. Soc.*, **50**, 2872 (1928).

(9) H.-N. HOLMES et R.-C. WILLIAMS : *Colloid Symp. Mon.*, **6**, 283 (1928).

(10) H.-N. HOLMES, J. RAMSAY et A.-L. ELDER : *Ind. Eng. Chem.*, **21**, 850 (1929).

Erdely et Nash ⁽¹¹⁾ ont préparé des catalyseurs sur support, en imbibant le gel de silice d'une solution de nitrates des métaux à déposer, et calcinant pour former les oxydes. La proportion de silice aux oxydes métalliques variait de 2/1 à 10/1. Les essais, avec ces catalyseurs, de synthèse des hydrocarbures supérieurs à partir du gaz à l'eau, ont été plutôt moins concluant qu'avec les mêmes oxydes sans support.

Enfin, Holmes et Elder ⁽¹⁴⁾ ont donné une méthode de préparation de catalyseurs au vanadium sur support de silice, par précipitation de silice gélatineuse par un chlorure métallique ayant peptisé de l'acide vanadique et l'ont appliqué à la synthèse de l'acide sulfurique.

Signalons enfin que Kobe et Arveson ⁽¹³⁾ ont appliqué les gels platinisés de la « Silica Gel Corporation » (pour l'oxydation de SO^2) à l'analyse des gaz par combustion sélective.

Si la méthode de Réyerson, réduction par l'hydrogène adsorbé, semble donner des films monomoléculaires de métaux sur la surface du gel de silice, il n'en est pas de même des méthodes qui procèdent par imbibition du gel dans une solution métallique, puis séchage ⁽¹⁴⁾, et on peut craindre alors de ne pas utiliser au maximum le grand développement de la surface interne du gel par suite de l'obstruction possible, et même probable des capillaires.

La meilleure façon de procéder pour obtenir un film monomoléculaire est d'opérer par adsorption. Ceci est possible dans un très grand nombre de cas.

Ce problème a reçu une solution dans un certain nombre de cas particuliers (Pt, Ag, Cu, Zn, Cd, Ni, Co), ainsi qu'il résulte des travaux de Smith et Reyerson ⁽¹⁵⁾ et des nôtres, en utilisant les complexes ammoniacaux. Il y a adsorption, ainsi que nous l'avons montré, d'une base complexe moins ammoniée que le sel complexe de départ. Ces bases sont, en général hydrolysables, en donnant de l'ammoniaque et l'oxyde du métal correspondant qui reste sur le gel; elles sont d'ailleurs toutes décomposées par la chaleur en donnant également l'oxyde et de l'ammoniac qui s'en va en grande partie.

(11) A. ERDELY et A.-W. NASH : *J. Soc. Chem. Ind.*, **47**, 219 T (1928).

(12) H.-N. HOLMES et A.-L. ELDER : *J. Ind. Eng. Chem.*, **22**, 471 (1930).

(13) K.-A. KOBE et E.-J. AVERSON : *Ind. Eng. Chem. (Analyt. Ed.)*, **5**, 110 (1933).

(14) L.-H. REYERSON, O.-E. HARDER et L.-E. SWÉARINGEN : *J. Phys. Chem.*, **30**, 1623 (1926).

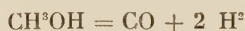
(15) G.-W. SMITH et L.-H. REYERSON : *Am. Chem. Soc.*, **52**, 2584 (1930).

Enfin, nous avons montré qu'il était possible d'obtenir des dépôts d'oxydes dans un grand nombre d'autres cas (magnésium, fer, chrome, aluminium, titane, étain, plomb, manganèse, vanadium, uranium, molybdène), en utilisant des complexes citriques ou tartriques de ces métaux, par adsorption sélective de l'oxyde du métal correspondant, en présence d'ammoniaque. On a donc, à l'heure actuelle, à la suite de nos recherches, un moyen d'obtenir des gels recouverts d'oxydes de tous les métaux, à peu près, que l'on peut utiliser pour les études catalytiques, sous forme de film moléculaire.

DECOMPOSITION CATALYTIQUE DE L'ALCOOL METHYLIQUE

Nous avons cherché à utiliser nos gels recouverts d'oxydes dans une réaction catalytique. Nous avons choisi, dans ce but, la décomposition de l'alcool méthylique, parce que cette réaction a été beaucoup étudiée depuis une dizaine d'années, et qu'ainsi les résultats obtenus par les divers chercheurs nous offraient un critère de comparaison précieux de la valeur catalysante de nos gels.

L'alcool méthylique, en l'absence de catalyseur ne commence à se décomposer, à pression ordinaire, qu'à partir de 800° ⁽¹⁶⁾. Les données thermodynamiques de la réaction de décomposition :



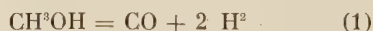
ne sont pas très concordantes ⁽¹⁷⁾; on peut néanmoins considérer que, en présence d'un catalyseur parfait, la décomposition devient pratiquement complète (au minimum 95 %) pour une température comprise entre 250 et 300°, sous pression atmosphérique.

Nous donnons ci-dessous (tableau I), les résultats obtenus par différents chercheurs.

L'activité dans le cas des expériences de Adkins et Perkins était faible, n'étant que de 2,800 l. de gaz pour 50 cc. de méthanol.

Les différences d'activité que l'on peut noter, pour des catalyseurs de même composition, dans les résultats de Fenske et Frolich, proviennent de modes préparatoires différents.

Ces résultats montrent que la décomposition n'est pas simple et que le schéma :



est tout théorique. Il se forme à côté de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, non seulement des gaz, CO², CH⁴, mais encore des produits liquides, formaldéhyde, formiate de méthyle, éther diméthyl-lique, et produits de condensation plus ou moins avancée.

(16) W. IPATIEV : *Ber.*, **35**, 1055 (1902).

(17) Cf. par exemple : E. AUDIBERT et A. RAINEAU : *Annales de l'office des combustibles liquides*, **2**, 715 (1927); W.-K. LEWIS et P.-K. FROLICH : *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 285 (1928).

TABLEAU I. — Décomposition catalytique du méthanol
Résultats pris dans la littérature

Catalyseurs	Temp.	Débit	% décomposé	Produits gazeux de décomposition %				Auteurs
				CO	CO ²	H ²	CH ⁴	
ZnO	385°	»	»	19,5	7,1	73,4	»	ADKINS et PERKINS. (18).
	255°	110	86	19,4	13,7	65,6	0,6	
Oxydes de Cu-Zn- Cr, les métaux étant dans le rap- port 49-43-8.	»	»	43	21,5	7,5	69,5	0,9	FENSKE et FROLICH. (19).
	»	»	32	28,2	5,8	66,0	»	
	285°	»	86	29,3	4,3	64,6	0,9	
	»	»	51	32,0	1,0	65,3	1,5	
	»	»	64	31,2	2,6	64,5	1,2	
ZnO — Cr ₂ O ₃	300°	110	3					STORCH. (20).
—	365°	110	80					
ZnO	300°	111	4					
—	342°	108	78					
Oxydes de :								
Zn — V	300°	412	83,5	11	16	56	15	SMITH et HAWK (21)
Zn — Cr	302°	»	18,7	7	16	74	2,6	
Cd	300°	»	11	4	31	64	0,4	
Mg — Cr	348°	»	30	18	8	73	1,4	
Cu — U	324°	»	4,5	4	0,3	87	5	
Zn	300°	»	61,7	30	1	67	0,8	

Un catalyseur est d'autant plus intéressant que la composition des gaz dégagés se rapproche plus de la composition $\text{CO} + 2 \text{H}^2$, pour une température de décomposition aussi basse que possible, car un tel catalyseur permet d'espérer des résultats intéressants dans la réaction inverse de synthèse pratiquée industriellement. Il suffit, par conséquent, pour reconnaître rapidement la qualité d'un catalyseur d'effectuer une analyse de CO et de CO² dans les gaz sortants (la proportion de méthane, d'après les résultats du tableau I, étant en général très faible), c'est à cela que nous nous sommes bornés.

L'appareil utilisé pour la décomposition se composait essentiellement d'un générateur de vapeur de méthanol à débit constant, d'un four électrique chauffant un tube de verre Pyrex, dans lequel se trouvait le catalyseur, d'un condenseur, constitué par un réfrigérant en étain, et d'une série de flacons laveurs, les premiers contenant de l'alcool, les derniers de l'eau.

(18) H. ADKINS et P.-D. PERKINS : *J. Phys. Chem.*, **32**, 221 (1928).

(19) M.-R. FENSKE et P.-K. FROLICH : *Ind. Eng. Chem.*, **21**, 1052 (1929).

(20) H.-H. STORCH : *J. Phys. Chem.*, **32**, 1743 (1928).

(21) D.-F. SMITH et C.-O. HAWK : *J. Phys. Chem.*, **32**, 415 (1928).

Le débit de vapeur de méthanol était obtenu constant en fournissant une quantité de chaleur constante dans le temps à de l'alcool méthylique bouillant dans une jaquette thermostatique à l'aide d'une résistance de nichrome. La double enveloppe de la jaquette contenait de la vapeur d'alcool méthylique, de sorte que les pertes par l'extérieur était négligeables.

De toutes les réactions que l'on peut écrire pour représenter la décomposition du méthanol, c'est évidemment la réaction (1) qui correspond à la libération de gaz maximum, de sorte que le rapport du volume de gaz dégagé, au volume de gaz qui correspondrait à la décomposition totale du méthanol suivant la réaction (1) représente la fraction minimum de méthanol décomposé; c'est cette quantité qui figure dans la colonne % de méthanol décomposé du tableau II.

TABLEAU II. — Décomposition de l'alcool méthylique par les oxydes adsorbés par le gel de silice. On faisait passer 6.000 cc. de vapeur de méthanol par heure sur 15 cc. de catalyseur. Le « débit » (cc. de vapeur de méthanol par cc. de catalyseur) était donc de 400; et l'activité maximum de 18.000 cc. à l'heure.

N°	Catalyseurs	Temp.	Activité cc. par h.	% décom- posé	Gaz sortants	
	Composition				CO %	CO ² %
	oxydes de :					
I	Cu	175°	2660	14,7	14	1
I	Cu	230°	9000	50,0	28	1
II	Cu-Na	180°	3600	20,0	12	2
II	Cu-Na	250°	10100	56,1	25	2
II	Cu-Na	300°	17100	95,0	30,5	5
III	Cu-Cr	300°	8000	44,4	29,0	3
IV	Cu-Cr-Na	300°	8100	45,0	29,5	3
V	Cu-Ni	200°	2200	12,2	21	1
V	Cu-Ni	240°	4300	23,8	27	3,5
VI	Zn	325°	2400	13,3	12	20
VI	Zn	375°	16000	88,8	17	16
VII	Zn-Cr	380°	15400	85,5	10	13
VIII	Zn-Cr-Cu	350°	6500	36,1	9	22
VIII	Zn-Cr-Cu	380°	15600	86,6	17	14,5
IX	Cu impur	200°	3000	16,6	24,5	6
IX	Cu impur	230°	5500	30,5	25,0	5,5

Les résultats de ce tableau montrent que les gels de silice recouverts d'oxydes adsorbés peuvent conduire à des catalyseurs intéressants, dans le cas particulier de la décomposition de l'alcool méthylique.

Les meilleurs catalyseurs sont les catalyseurs au cuivre. Pour faire apparaître leur activité, il est nécessaire de traiter le gel recouvert d'oxyde de cuivre par la vapeur d'alcool méthylique et l'hy-

drogène vers 250°, Le catalyseur I préparé à partir de nitrate de cuivre pur, et d'ammoniaque pure présente une activité remarquable, puisque déjà à 175°, il y a une fraction minimum de 15 % décomposé. Dans ce gaz, la teneur des gaz sortants en CO est assez faible, mais en élevant la température seulement à 230°, la proportion de CO s'approche notablement de la teneur maximum.

L'action promotrice de la soude est assez faible (catalyseur II), et il a plutôt une tendance à accroître les réactions secondaires donnant CO². Les expériences faites avec le catalyseur IX montrent que l'influence des impuretés dans le nitrate de cuivre point de départ (la solution avait été préparée par attaque à l'acide nitrique de cuivre commercial) est considérable. D'une part la décomposition est diminuée, et d'autre part les réactions secondaires sont beaucoup plus accusées.

Le catalyseur au cuivre I présente une résistance considérable à la chaleur et au fonctionnement. Il a fonctionné 12 heures, avec une interruption de 16 heures pendant laquelle le chauffage était maintenu à 230°, sans que l'on ait observé aucun changement dans ses propriétés catalytiques (activité et composition des gaz dégagés).

L'association Ni-Cu est moins intéressante que le cuivre seul, principalement au point de vue activité.

Dans le cas des catalyseurs au Cr-Cu, la décomposition ne commence que très peu au-dessous de 300°, et devient très rapidement appréciable (comparer avec les résultats de Storch). Il en est de même dans le cas des catalyseurs contenant du zinc (catalyseurs VI, VII et VIII). On notera également, avec ces catalyseurs, la formation prépondérante de réactions secondaires avec production de CO² (comparer aux catalyseurs Zn-V et Zn-Cr de Smith et Hawk). Il faut peut-être incriminer la présence d'impuretés dans le nitrate de zinc point de départ, pour la formation considérable de CO² avec le catalyseur au zinc pur (VI), contrairement aux résultats de divers auteurs.

Enfin, il faut remarquer, qu'en règle absolument générale, la teneur en CO dans les gaz sortants croît quand la température s'élève.

Conclusions

Les résultats obtenus avec les catalyseurs au cuivre dans la décomposition thermique de l'alcool méthylique laissent entrevoir une utilisation intéressante, comme catalyseurs, des oxydes adsorbés sur le gel de silice. Le gel doit constituer une carcasse suffisamment rigide pour empêcher la coalescence du catalyseur, et lui assurer ainsi une vie beaucoup plus longue que sans support.

APPENDICE

Variation de la chaleur d'humectation par l'eau de différents gels de silice en fonction de leur teneur en eau

Nous allons décrire ici quelques expériences effectuées après rédaction complète de tout ce qui précède.

Comme elles présentent un certain intérêt, nous avons cru bon de les mentionner quand même.

Le but proposé était une étude, plus complète que celle que nous avons faite jusqu'alors, de la variation de la chaleur d'humectation en fonction de la teneur en eau des gels. Nous avons pris comme liquide humectant l'eau, car pour ce liquide, comme nous l'avons montré antérieurement, les perturbations entraînées par la compression du film superficiel doivent être réduites au minimum.

Les gels utilisés étaient les suivants :

I. — Un gel « du cuivre ».

II. — Un gel « Patrick ».

III. — Un gel « du fer », préparé comme antérieurement, mais qui, pour des raisons que nous n'avons pas cherché à éclaircir, s'est trouvé beaucoup moins actif que les gels du même type déjà obtenus.

IV. — Un gel « Patrick » pour lequel on peut faire les mêmes remarques que pour le précédent.

Pour avoir des teneurs en eau variables, nous avons utilisé deux moyens :

Tout d'abord pour obtenir les gels les plus riches en eau, nous avons enfermé des échantillons de silice active dans des excitateurs contenant des mélanges d'acide sulfurique et d'eau. On faisait un vide assez poussé pour atteindre plus rapidement l'équilibre.

On est limité, dans ce procédé, à la teneur en eau conservée par le gel sur l'acide sulfurique pur. Pour descendre au-dessous, il est nécessaire d'effectuer une déshydratation ménagée par chauffage. Pour être certain de ne pas détruire la structure du gel, nous ne sommes pas montés au-dessus de 200°. Il faut noter ici que, particularité assez remarquable, les sels séchés à 100° conservent à peu près la même quantité d'eau que les sels déshydratés sur acide sulfurique pur.

Les résultats obtenus sont donnés dans les tables I à IV et représentés graphiquement sur la fig. 14.

TABLEAU I. — Gel « du cuivre »

Traitement	Teneur en eau rapportée à la silice anhydre %	Chaleur d'humectation (cal.) rapportée à 1 gr. de silice anhydre
Thermique 190°.	5,65	28,27
— 100°.	6,90	26,89
Acide sulfurique pur.	7,01	26,82
Acide sulfurique et eau	8,34	24,70
—	8,46	24,55
—	9,86	22,34
—	15,23	15,08
—	16,90	13,44
—	26,36	8,45

TABLEAU II. — Gel « PATRICK »

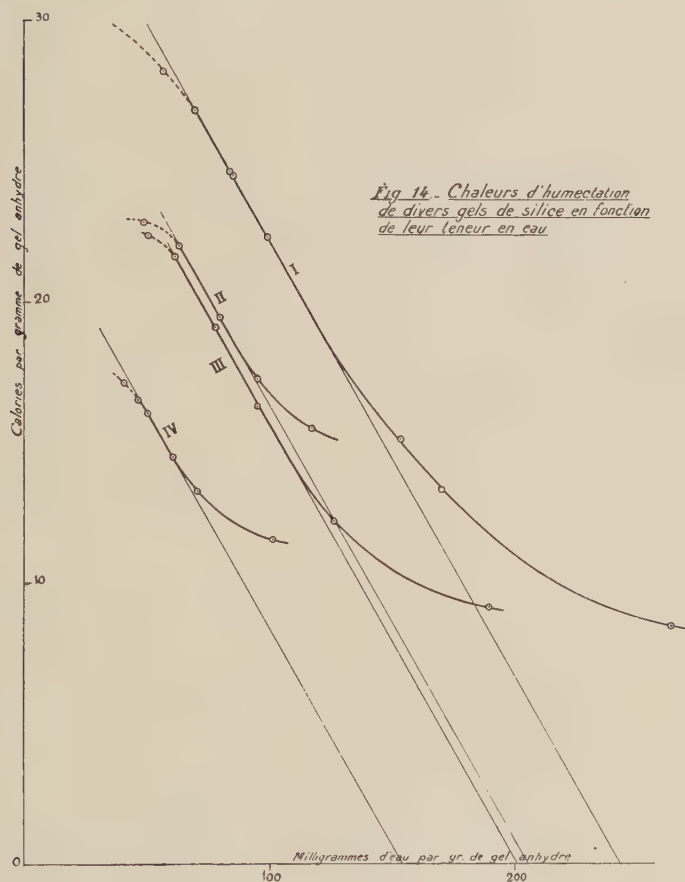
Traitement	Teneur en eau rapportée à la silice anhydre %	Chaleur d'humectation (cal.) rapportée à 1 gr. de silice anhydre
Thermique 190°.	4,82	22,87
— 100°.	6,27	22,00
Acide sulfurique et eau.	7,95	19,46
—	9,47	17,24
—	11,65	15,54

TABLEAU III — Gel « du fer »

Traitement	Teneur en eau rapportée à la silice anhydre %	Chaleur d'humectation (cal.) rapportée à 1 gr. de silice anhydre
Thermique 190°.	5,01	22,42
— 100°.	6,12	21,65
Acide sulfurique et eau.	7,77	19,12
—	9,58	16,29
—	12,50	12,47
—	18,85	9,14

TABLEAU IV. — Gel « PATRICK » peu actif

Traitement	Teneur en eau rapportée à la silice anhydre %	Chaleur d'humectation (cal.) rapportée à 1 gr. de silice anhydre
Thermique 200°.	3,99	17,10
— 150°.	4,33	16,47
— 100°.	4,90	16,01
Acide sulfurique et eau.	5,96	14,51
—	6,92	13,26
—	6,94	13,32
—	10,05	11,57



Discussion

Lamb et Coolidge ⁽¹⁾ désignent, sous le nom de chaleur nette d'adsorption Q_n , la quantité de *chaleur dégagée dans l'adsorption en phase vapeur, diminuée de la chaleur de vaporisation de la vapeur adsorbée* (rapportée à une masse déterminée de vapeur, 1 gr. par exemple).

Dans nos expériences, nous ne mesurons pas Q_n , mais la différence $Q_s - Q_n$ où Q_s est la chaleur d'humectation que l'on obtiendrait théoriquement si on pouvait éliminer complètement l'eau du gel sans détruire sa structure. Cette quantité $Q_s - Q_n$ n'est pas, en fait, la plus intéressante. Si on désigne par x la quantité d'eau totale absorbée par un gramme de gel, la quantité

$$Q = \frac{d Q_n}{d x} = - \frac{d (Q_s - Q_n)}{d x}$$

(puisque Q_s est une constante), représente la « *chaleur différentielle nette d'adsorption* », c'est-à-dire la quantité de chaleur dégagée par l'adsorption « *nette* » de 1 gr. d'eau, par une quantité de gel suffisante pour que la teneur en eau varie infiniment peu. C'est cette quantité Q , qui n'est autre que le coefficient angulaire des courbes que nous avons donné fig. 14, qui nous indique comment varie la chaleur d'adsorption « *nette* » avec la quantité d'eau adsorbée.

Reportons-nous maintenant aux courbes de la fig. 14. Elles présentent toutes la même allure en forme de S renversé. Nous allons analyser successivement les trois parties distinctes dont se composent ces courbes.

1° La première partie, incurvée vers l'axe des abscisses, correspond aux gels déshydratés au-dessus de 100°. Nous avons déjà indiqué que l'eau qui ne s'élimine, par traitement thermique, qu'au-dessus de 100°, ne pouvait être enlevée sur vide sulfurique, c'est-à-dire peut être considérée comme de l'eau de « *retentivité* ». On remarquera que la chaleur différentielle nette d'adsorption, dans ce domaine, n'est pas une constante, mais croît quand la quantité d'eau adsorbée augmente. Autrement dit, on observe ce fait curieux, que c'est l'eau qui, étant le plus fortement adsorbée, dégage le moins de chaleur pour son adsorption. Ce comportement paradoxal a déjà été mentionné par Garner et Mc Kie ⁽²⁾ pour l'adsorption de l'oxy-

(1) A.-B. LAMB et A.-S. COOLIDGE : *Am. Chem. Soc.*, **42**, 1146 (1920).

(2) W.-E. GARNER et D. Mc KIE : *J. Chem. Soc.*, 2451 (1927).

gène par le charbon et par Kistiakowski ⁽³⁾ pour l'adsorption de l'hydrogène par le nickel : les courbes chaleur moléculaire d'adsorption — quantité adsorbée, passant par un maximum très accusé. Le phénomène est à peu près resté sans explication et nous-mêmes n'entrevoions pas de raison plausible à ce comportement.

2° Dès que la déshydratation est possible, sous vide sulfurique, la chaleur différentielle nette d'adsorption devient constante dans un domaine plus ou moins grand suivant la nature du gel. Ceci s'explique très bien, si on considère que l'adsorption est vraisemblablement monomoléculaire dans tout ce domaine, la pression relative de vapeur d'eau avec laquelle le gel est en équilibre étant suffisamment faible pour que l'adsorption capillaire soit négligeable. On mesure ainsi les chaleurs d'adsorption vraie sur une surface plane. Cette façon de voir est puissamment étayée par le fait que les courbes obtenues avec différents gels, présentent leurs portions linéaires absolument parallèles. On peut en déduire que l'adsorption de 1 gr d'eau liquide sur une surface plane de silice, en film monomoléculaire, dégage environ 154 cal.

Si on admet que la tension interfaciale silice-liquides ou — air est identique à la tension interfaciale eau-liquides ou — air, à température ordinaire, comme nous l'avons déjà proposé, on doit, pour que ce fait ne soit pas une coïncidence fortuite, imaginer que le coefficient de température de la tension interfaciale est le même pour ces deux interfaces. Comme celui de l'interface eau-air a été déterminé, on peut, de la connaissance de la chaleur d'adsorption, en déduire la surface d'une molécule d'eau. En effet, dans ces conditions, la quantité de chaleur dégagée par unité de surface doit être :

$$\begin{aligned} 72,09 + 293 \times 0,15 &= 116 \text{ ergs} \\ &= \frac{116 \times 10^{-7}}{4,18} = 28,0 \times 10^{-7} \text{ cal.} \end{aligned}$$

1 gr. d'eau correspond ainsi à une surface de :

$$\frac{154}{28 \times 10^{-7}} = 5,54 \times 10^7 \text{ cm}^2$$

La surface d'une molécule d'eau est ainsi :

$$\frac{5,54 \times 10^7}{6 \times 10^{23}} \times 18 = 16,62 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$$

(3) KISTIAKOWSKI : *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **13**, 1 (1927).

On remarquera que le chiffre ici obtenu se trouve dans les limites de possibilité pour la surface d'une molécule d'eau, et ceci nous justifie, dans une certaine mesure, d'avoir assimilé, au point de vue énergétique, la surface de la silice à une surface d'eau, sous-entendant ainsi que les phénomènes superficiels dans ces deux interfaces sont dus, en dernière analyse, au champ de force de l'atome de O, fortement électronégatif.

3° Après une partie linéaire, la courbe chaleurs d'humectation-teneur en eau s'incurve à nouveau quand la quantité d'eau prise par le gel augmente au-delà d'une certaine limite. La raison profonde de ce comportement est, selon toute vraisemblance, l'apparition de l'adsorption capillaire; une partie de l'eau du gel étant condensée en masse et non en surface, il est normal que la chaleur d'humectation décroisse moins vite que si toute l'eau était adsorbée superficiellement. On a ainsi, et à notre connaissance, pour la première fois, une discrimination nette entre l'adsorption capillaire et l'adsorption superficielle. D'autre part, nous confirmons l'hypothèse de Jones ⁽⁴⁾, à savoir que l'adsorption capillaire ne procède qu'à partir d'une pression relative suffisamment élevée. Nous offrons de plus, ici, une méthode de mesure de cette pression relative. Il aurait été intéressant de remplacer l'eau par d'autres liquides organiques et de vérifier que cette pression relative est une constante pour un gel donné, indépendante de la vapeur adsorbée; mais ceci représentait une étude trop longue pour que nous puissions l'entreprendre.

Enfin, il résulte de nos courbes que les gels « Patrick », quelle que soit leur activité, présentent une structure beaucoup plus capillaire que les gels « du fer » ou « du cuivre », une conclusion à laquelle nous étions déjà arrivés antérieurement.

(4) D.-C. JONES : *J. Phys. Chem.*, **29**, 326 (1925).

CONCLUSIONS GENERALES

Nous nous étions proposé d'étudier l'adsorption par le gel de silice des *solutions* d'électrolytes et de non électrolytes, en particulier nous nous étions demandé si l'adsorption des électrolytes était ionique ou non, et s'il était possible de prévoir l'ordre d'adsorbabilité dans un mélange de non électrolytes. Voici les résultats auxquels nous sommes arrivés :

I. — En solution aqueuse, nous n'avons pu enregistrer d'une façon nette que l'adsorption des bases. Celles-ci peuvent provenir de l'hydrolyse de sels d'acide faible et de base forte, et dans ce cas, le gel de silice permet de classer de tels sels d'après leur degré d'hydrolyse.

Nous avons montré que les bases adsorbées ne manifestaient plus les caractères des ions OH^- , et à ce propos, nous avons indiqué que le bleu de molybdène, en solution colloïdale, pouvait servir d'indicateur des ions OH^- .

Nous avons fait également des remarques très intéressantes sur la *sélectivité* dans l'adsorption des bases par le gel de silice. Il est possible de déplacer la soude de ses sels, par exemple, par une base 50 fois plus faible, l'ammoniaque, et nous avons étudié à ce sujet les divers facteurs influençant l'équilibre.

Cette notion de sélectivité nous a conduit à étudier des mélanges plus compliqués, comme les solutions tartriques ou citriques complexes des métaux lourds ne précipitant pas par l'ammoniaque. Nous avons trouvé, dans tous les cas, une adsorption sélective très nette des hydroxydes des métaux correspondants.

C'est encore, grâce aux déplacements d'équilibre par adsorption sélective, que nous avons pu expliquer d'une façon satisfaisante l'adsorption dans les solutions ammoniacales complexes de Cu, Cd, Zn, Ni, Ag, de bases complexes moins ammoniées que le sel complexe de départ.

II. — Le premier problème que nous avons abordé dans notre étude des propriétés du gel de silice vis-à-vis des non électrolytes a été celui des chaleurs d'humectation. Nous avons montré, en utilisant un gel à structure très capillaire, que la plupart des liquides polaires possèdent une chaleur d'humectation supérieure à celle de l'eau. Une discussion de nos résultats et de ceux d'autres auteurs, nous a conduit à admettre que dans les petits capillaires, il y a une compression par adsorption, supérieure à celle existant sur une surface plane.

Nous avons ensuite étudié l'influence du solvant sur l'adsorption des corps dissous et montré que la thermodynamique peut conduire à une règle permettant de classer les divers solvants dans l'ordre observé expérimentalement.

Nous avons aussi recherché la représentation mathématique la plus convenable des isothermes. Nous avons trouvé qu'il convenait de diviser les solvants en deux classes, ceux qui ne mouillent pas le gel, et pour lesquels les phénomènes sont tout à fait comparables à la condensation d'une vapeur dans les pores d'un adsorbant; ces isothermes obéissent à l'équation de Freundlich. Au contraire, dans le cas des solvants qui mouillent le gel, nous avons proposé une autre équation qui cadre beaucoup mieux avec les résultats expérimentaux.

III. — Nous avons enfin étudié quelques-uns des facteurs qui régissent l'activité du gel de silice, à savoir la teneur en eau et le mode de préparation.

En ce qui concerne l'influence de la teneur en eau, nous avons établi qu'elle était assez peu importante pour l'adsorption dans les solvants organiques. Au contraire, la chaleur d'humectation y est extrêmement sensible.

En choisissant un traitement thermique déterminé d'activation, nous avons montré que les gels de beaucoup les plus actifs étaient ceux préparés à partir de silicate de soude et de *chlorures de cuivre ou de fer*. Le gel de silice préparé par attaque chlorhydrique directe du laitier a également des propriétés adsorbantes intéressantes.

IV. — Nous avons cherché à appliquer notre méthode générale de préparation des gels recouverts d'hydroxydes métalliques à la catalyse chimique. Nous avons étudié, comme cas particulier, la décomposition thermique du méthanol. Les résultats obtenus avec le cuivre ont été tout à fait satisfaisants, la température de réaction ayant pu être abaissée jusqu'à 175°.

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté :

IONISATION ET RÉSONANCE DES GAZ ET DES VAPEURS.

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 4 Octobre 1933.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

L. LEAU.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 5 Octobre 1933.

LE RECTEUR D'ACADÉMIE,

LOUIS BRUNTZ,

Président du Conseil de l'Université.

TABLE DES MATIÈRES

Avant-Propos	5
Introduction	7

PREMIERE PARTIE

L'adsorbant

Préparation du gel de silice.....	15
Constitution du gel de silice.....	21

DEUXIEME PARTIE

L'adsorbant et les électrolytes

Généralités sur l'adsorption des électrolytes.....	29
Adsorption par le gel de silice dans les solutions aqueuses ne contenant qu'un électrolyte	33
Isothermes d'adsorption de la soude, de la baryte et de l'ammoniaque par le gel de silice.....	36
Adsorption des cations dans les solutions ammoniacales d'électrolytes forts	44
Adsorption des métaux lourds dans les solutions ammoniacales des sels complexes	53
Adsorption des complexes ammoniacaux.....	59
Conclusions	72

TROISIEME PARTIE

L'adsorbant et les non électrolytes

CHAPITRE PREMIER

La chaleur d'humectation

Théorie	77
Résultats personnels	80
Comparaison des résultats obtenus par différents auteurs et discussion	83

CHAPITRE II

L'adsorption dans les solvants organiques

Bibliographie de la question.....	89
Le rôle du solvant	92
Influence du corps dissous.....	99
Le calcul de l'adsorption.....	102
Conclusions	115

QUATRIEME PARTIE

Les facteurs de l'activité

Influence de la teneur en eau.....	119
Influence de la nature du gel.....	122
Conclusions	125

CINQUIEME PARTIE

Les propriétés catalytiques des gels de silice recouverts d'oxyde

Travaux antérieurs	129
Décomposition catalytique de l'alcool méthylique.....	132
Conclusions	136

APPENDICE

Variations de la chaleur d'humectation par l'eau de différents gels de silice, en fonction de leur teneur en eau.....	137
CONCLUSIONS GÉNÉRALES	143
